THESES

presentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

Françoise TRIPIER
née DARCY

Première thèse :

Polymérisation et copolymérisation du butadiene 1,3 et des acétyléniques vrais provoquées par les sels de rhodium

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 juillet 1968 devant la commission d'examen

MM. H. BENOIT Président
J. PARROD Examinateur
Mme M. BRINI »
M. C. PINAZZI Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553609_0003

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Ptofeseeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch.EHRESMANN, M. FRECHET, H..GAULT, Melle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch.SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraires : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul diff. et intégr. et théorie des fonctions
P. LACROUTE	T.	Astronomie
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryol. exp.
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Phys. Gén. et Phys. nucl.
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique gén. et phys. corp.
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie

A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes math. de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochim. des Hts. Polym. industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences

H. DANAN	Physique
Mme Ch. WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
M. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique math.
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences associés

V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents,

A mon mari

avec toute mon affection et
ma profonde reconnaissance.

A Monsieur J. PARROD

Lorsque je suis entrée au Centre de Recherches sur les Macromolécules, son Directeur était Monsieur le Professeur Ch. SADRON; qu'il soit assuré que je conserve le souvenir respectueux de son accueil favorable.

Monsieur le Professeur H. BENOIT qui lui a succédé m'a donné en diverses circonstances des témoignages de bienveillance pour lesquels je suis heureuse de pouvoir lui exprimer ma gratitude.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur J. PARROD, chef de la Section de Chimie, pour les qualités humaines et scientifiques qu'il a manifestées dans la direction de mon travail.

Au laboratoire, je dois beaucoup à la compétence de l'équipe de recherches dont je fais partie; qu'il me soit permis de remercier particulièrement Monsieur V. SINN , Maître de Recherches, pour ses conseils judicieux concernant l'élaboration de l'appareillage, Monsieur B. FRANCOIS, Chargé de recherches qui m'a guidé dans les études cinétiques,et Messieurs P. MARTIN et A. HALBWACHS pour l'aide technique qu'ils m'ont aimablement apportée.

J'associe dans une même pensée reconnaissante, Monsieur R. RUEFF et son assistante Mme C. DUBOIS, qui ont préparé certains de mes produits, Monsieur J. GUEGUEN pour les fractionnements qu'il a effectués, et Melle S. ROESSER, secrétaire de la Section de Chimie, qui a assuré la frappe de cet ouvrage.

Je remercie également, Monsieur P. CALME et les techniciens de son service qui ont effectué les analyses et m'ont aidé pour les mesures électriques, et Monsieur G. SIGONNEZ, qui a réalisé les dessins de ce mémoire.

Parmi mes nombreux camarades, chercheurs et techniciens, qui ont contribué avec une grande gentillesse à l'élaboration de cette Thèse, je me contenterai de citer :
Melle Z. GRUBISIC, spécialiste de la chromatographie sur gel ,
Monsieur F. ASSIOMA, pour ses conseils au cours de l'étude IR de mes produits, Monsieur R. KNOESEL, qui en a déterminé la conductivité, et Monsieur C. MATHIS, qui a pris part à mon travail expérimental.

J'ai été très sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur C. PINAZZI, Directeur du Collège Scientifique Universitaire du Mans, et Madame M. BRINI, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, en acceptant de faire partie de mon Jury, et je les prie de croire à ma parfaite déférence.

Ce travail a bénéficié, non seulement d'une subvention de l'Institut Français du Pétrole, mais des conseils de ses membres. Parmi eux, je tiens à remercier tout spécialement Monsieur Ph. TEYSSIE, qui m'avait précédé dans l'étude des polymérisations par les sels de rhodium, et m'a fait profiter de son expérience.

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique a également subventionné une partie de ce travail.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

I - Chimie du rhodium 1

II - Polymérisations provoquées par les sels de rhodium 3

CHAPITRE I - POLYMERISATIONS DU PHENYLACETYLENE PAR LES SELS DE RHODIUM

A - CARACTERISTISTIQUES ET PREPARATION DU PHENYLACETYLENE 6

B - POLYMERISATIONS 7

I - Catalyseurs employés

II - Description d'une polymérisation 8

C - CARACTERISTIQUES DES POLYPHENYLACETYLENES OBTENUS 10

I - Etude de la répartition des masses moléculaires

II - Analyses chimiques 19

III - Etude spectrophotométrique des polyphénylacétylènes 24

IV - Mesures de conductivité 27

Pages

D - ETUDES DILATOMETRIQUES DE LA POLYMERISATION DU PHENYLACETYLENE 29

I - Principes de la dilatométrie. Application à la polymérisation du phénylacétylène

II - Polymérisations par le chlorure de rhodium en milieu benzène-éthanol 38

III - Polymérisations par le chlorure de rhodium en milieu de diméthylformamide 45

IV - Polymérisations par le nitrate de rhodium en milieu de diméthylformamide 48

V - Etude des variations de la vitesse en fonction de la polarité du milieu 50

CHAPITRE II - POLYMERISATION DES MONOMERES ACETYLENIQUES PAR $RhCl_3$

I - Acide propiolique 56

II - Propiolate de méthyle 61

III - Hexyne-1 64

IV - Dodécyne-1 65

V - Conclusion 66

CHAPITRE III - COPOLYMERISATION DU BUTADIENE ET DU PHENYLACETYLENE

I - Purification des monomères 67

II - Technique de la copolymérisation 67

III - Copolymérisations effectuées dans différents milieux 69

IV - Etude du copolymère 71

Pages

CHAPITRE IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

I - Mécanismes proposés pour les polymérisations du butadiène par les sels de rhodium 80

II - Autres monomères 83

III - Polymérisation du phénylacétylène 85

IV - Essai d'un mécanisme de la polymérisation du phénylacétylène par les sels de rhodium 98

CONCLUSIONS 103

BIBLIOGRAPHIE 107

- - - - - - - - - - - - -

INTRODUCTION

Notre but initial était l'étude de la polymérisation stéréospécifique du butadiène en émulsion sous l'influence des sels de rhodium, découverte par RINEHART et ses collaborateurs en 1961 [15]. Mais au cours d'essais préliminaires, nous nous sommes aperçus que le même promoteur était actif vis-à-vis d'un acétylénique, en l'occurence le phénylacétylène; de plus, selon toute apparence, des copolymères des deux monomères se formaient dans les mêmes conditions. Il nous a semblé qu'effectuer des recherches plus approfondies sur ces phénomènes originaux ne serait pas dévier exagérément de notre objet primitif.

Notre travail se divise en deux parties.

- La première est consacréeà ces réactions nouvelles et à leur généralisation, particulièrement en solution homogène. L'étude des polymères obtenus y est incluse.
- Dans une deuxième partie, nous avons examiné de façon plus détaillée les caractéristiques de la polymérisation du phénylacétylène sous l'action du chlorure de rhodium, et essayé d'élaborer un mécanisme compatible avec les résultats expérimentaux.

* * *

* * * *

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

I - CHIMIE DU RHODIUM

Le rhodium, de N° atomique 45 et de poids atomique 102,91 est un métal de transition qui fait partie des triades. Sa répartition électronique est la suivante :

$$1s^2;\ 2s^2 2p^6;\ 3s^2 3p^6 3d^{10};\ 4s^2 4p^6 4d^8;\ 5s^1$$

A l'état fondamental il a donc trois électrons célibataires.

On lui connaît également différents états excités :

$$4d^7 5s^2 - 4d^9 - 4d^8 5p^1 - 4d^8 6s^1$$

Si on place le rhodium sur un tableau avec les autres métaux des triades dans l'ordre de leurs répartitions électroniques, on voit qu'il doit présenter des caractères comparables à ceux de ses voisins de la même ligne, le ruthénium et le palladium et aussi des ressemblances avec les éléments de la même colonne, l'iridium et le cobalt.

Fe $3d^6 4s^2$	Co $3d^7 4s^2$	Ni $3d^8 4s^2$
Ru $4d^7 5s^1$	Rh $4d^8 5s^1$	Pd $4d^{10}$
Os $5d^6 6s^2$	Ir $5d^7 6s^2$	Pt $5d^8 6s^2$

Nous observons effectivement l'existence de complexes de même structure que ceux du cobalt : Rhodium carbonyles analogues aux cobalt -carbonyles, dérivés de la forme $Rh(CN)_6$, 3- etc...

La chimie du rhodium comme celle de tous les métaux des triades est d'une grande complication. On connaît, en effet, des composés correspondant aux degrés d'oxydation : 1, 2, 3, 4, 5 et 6, les plus fréquents étant 2 et surtout 3. En outre, chaque espèce d'ion engendre de nombreux complexes plus ou moins stables, en particulier avec un grand nombre de dérivés organiques [1] tels que la pyridine, l'acétylacétone, le cyclooctadiène, la thiourée, la diméthylglyoxime, l'oxyde de carbone, les phosphines, les amines tertiaires, etc... Il n'est donc pas étonnant que l'on ait décrit plus de 400 composés définis du rhodium [1,2].

A ces aspects multiformes, il faut certainement rattacher les actions catalytiques diverses du rhodium et de ses composés. Le métal lui-même, sous forme de noirs de rhodium, [3,4] de rhodium colloïdal [5-7], de dépôt électrolytique [8], est un catalyseur énergique d'hydrogénation.

Le chlorure de rhodium catalyse la réduction de l'acide maléique en acide succinique [9]; les chloro-complexes activent l'hydrogène moléculaire pour la réduction de Fe^{3+}.

Le complexe $RhCl(P\ Ph_3)_3$, formé par action de la triphénylphosphine sur $RhCl_3$, est un catalyseur d'hydrogénation [10,11] remarquable par sa sélectivité et sa solubilité. Il provoque par exemple l'hydrogénation du phénylacétylène pour donner du styrène et de l'éthylbenzène.

Le chlorure de rhodium hydraté catalyse l'addition des alcènes sur les diènes [12] : par exemple, celle de l'éthylène sur le pentadiène pour donner le méthyl-3 hexadiène, celle de

l'éthylène sur l'isoprène pour donner le méthyl-4 hexadiène-1,4. Il provoque /aussi/ la condensation de l'éthylène et du styrène en phényl-2 butène-2, etc...

Certains complexes solubles sont des catalyseurs d'isomérisation des oléfines, notamment des butènes [13], et certains auteurs [14] ont signalé l'isomérisation de polymères tels que le polybutadiène, au contact d'une émulsion contenant du chlorure de rhodium.

II - POLYMERISATIONS PROVOQUEES PAR LES SELS DE RHODIUM

Les sels de rhodium ont soulevé un vif intérêt en chimie macromoléculaire à partir de l'année 1961, lorsqu'une équipe de chercheurs de US.Rubber [15], suivie immédiatement par une équipe de Shell [16], publièrent la découverte qu'ils provoquaient la polymérisation du butadiène en émulsion, conduisant ainsi à un polybutadiène 99 % 1,4 **trans**. Jusque là, les polymérisations effectuées dans un tel milieu étant de type radicalaire, n'avaient rien de stéréospécifique. Le même produit était connu, mais pour l'obtenir il fallait s'adresser à des promoteurs du genre Ziegler-Natta.

Des brevets [17,18], puis d'autres publications, de plus en plus nombreuses au fil des années, témoignent de l'engouement qui s'est manifesté pour ce nouveau type de promoteur. Certains chimistes de la Shell [16] semblaient même, un moment, avoir élargi leur domaine d'intérêt, en attribuant à $CoSiF_6$ la propriété de provoquer, en émulsion, la formation de polybutadiène 88 % **cis 1,4** industriellement beaucoup plus intéressant.

Mais selon une publication italienne ultérieure [19], ce qu'ils ont pris pour la bande d'absorption infra-rouge du polybutadiène **cis 1,4** (à 13,6 μ) serait en réalité imputable aux

vibrations Si-F provenant de restes de promoteur. Après purification soignée du polymère, la structure réelle serait : trans 1,4 : 78 %, [illegible] 1,2 : 22 %.

La bibliographie ne va guère au-delà de ce qui précède. Un polyisoprène atactique [17], de masse moléculaire d'ailleurs faible, ne se forme qu'avec un très mauvais rendement. Seul le pentadiène [20] subit une polymérisation comparable à celle du butadiène par ses caractères.

Le styrène ne se polymérise pas [20,21], sauf en présence d'oxygène, mais dans ce cas, le mécanisme semble purement radicalaire. Il en est de même pour le méthacrylate de méthyle [21].

L'acrylonitrile [22] donne avec le chlorure de rhodium hydraté un produit de la forme :

$$\left[(CH_2 = CH - CN)_2\ RhCl_2\right]_n$$

L'acroléine ne se polymérise pas [21].

La seule autre polymérisation mentionnée dans la littérature est celle du cyclo butène [21] en présence de chlorure de rhodium aqueux.

Ainsi, au moment où nous avons commencé ce travail, on se trouvait devant un promoteur de polymérisation de caractère tout à fait nouveau, mais à l'efficacité étrangement limitée.

Nous nous sommes donc proposés :

1) d'étendre le domaine des monomères sensibles à son action,
2) de rechercher les conditions dans lesquelles il ppurrait être efficace en milieu homogène.

Le problème du mécanisme de l'action promotrice du rhodium reste évidemment sous-jacent au programme qui précède, mais en raison de l'infinie complication de la chimie du rhodium on ne pouvait en faire un but unique.

Après avoir effectué quelques tentatives infructueuses sur l'oxyde de propylène, l'α-chlorostyrène et le chlorure de vinyle, et un essai positif sur le phénylbutadiène, nous nous sommes aperçus que le phénylacétylène se polymérisait facilement sous l'influence des sels de rhodium [23,24]. Cette réaction a lieu non seulement en émulsion, mais aussi en solution. Nous avons généralisé ces résultats à d'autres acétyléniques vrais : acide propiolique, propiolate de méthyle, dodécyne, hexyne.

Ces polymérisations d'acétyléniques ne procèdent pas d'un mécanisme radicalaire ou ionique classiques. Certains facteurs sont également différents de ce qu'on observe dans le cas du butadiène.

Il nous a paru intéressant d'étudier en détail ces réactions qui permettent d'obtenir facilement des polymères à électrons délocalisés, de masse moléculaire élevée pour ce genre de produits, et dont la chaîne de doubles liaisons conjuguées peut porter des groupes divers.

D'autre part aucune copolymérisation avec le butadiène n'a jamais été observée [21], sauf lorsque le co-monomère est le pipérylène [20]. Nous avons réussi à étendre encore le champ d'activité des sels de rhodium, en montrant qu'ils provoquent la copolymérisation du phénylacétylène et du butadiène. Les produits formés étaient inconnus; ils mériteraient sans doute une étude plus profonde que celle qu'il nous a été possible de faire.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, nous avons cherché à réaliser en solution homogène, les polymérisations provoquées par les sels de rhodium. C'était là une autre façon d'élargir le champ d'action de ce métal, car la nécessité d'opérer en émulsion nous apparaissait paradoxale.

C H A P I T R E I

"POLYMERISATIONS DU PHENYLACETYLENE PAR LES SELS DE RHODIUM"

En cherchant les monomères susceptibles de se polymériser sous l'influence des sels de rhodium, nous avons découvert qu'il en est ainsi du phénylacétylène. Nous avons donc effectué des investigations parmi des acétyléniques vrais, essayant le phénylacétylène, l'acide propiolique, le propiolate de méthyle, l'hexyne, le dodécyne. On constate que la rapidité de la réaction varie beaucoup avec la nature du monomère. Certains sont très réactifs, d'autres totalement inertes.

Le phénylacétylène est un produit commercial; sa préparation au laboratoire n'est d'ailleurs pas très pénible. Sa polymérisation, très rapide, conduit avec un rendement appréciable à des polymères que nous avons pu, pour cette raison, étudier de façon assez approfondie.

Nous avons trouvé qu'elle peut avoir lieu en solution, ce qui permet d'effectuer des études cinétiques en milieu hpmogène et non plus en émulsion.

A - CARACTERISTIQUES ET PREPARATION DU PHENYLACETYLENE

Ethynylbenzène-phénylacétylène : $CH{\equiv}C-C_6H_5$

M : 102,13 liquide incolore, de densité $0,9295^{20/4}$

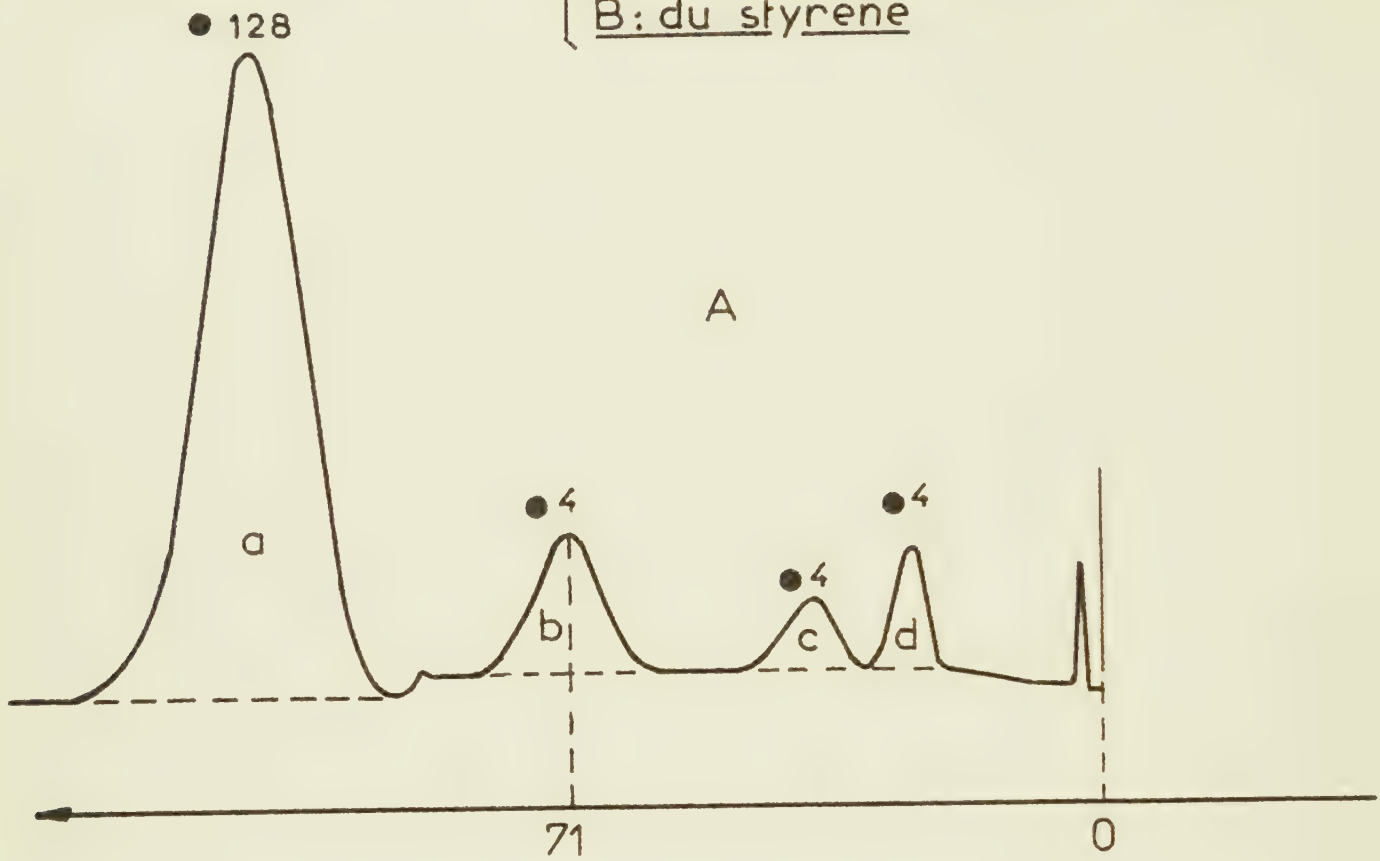
F : - 40° à - 48°C

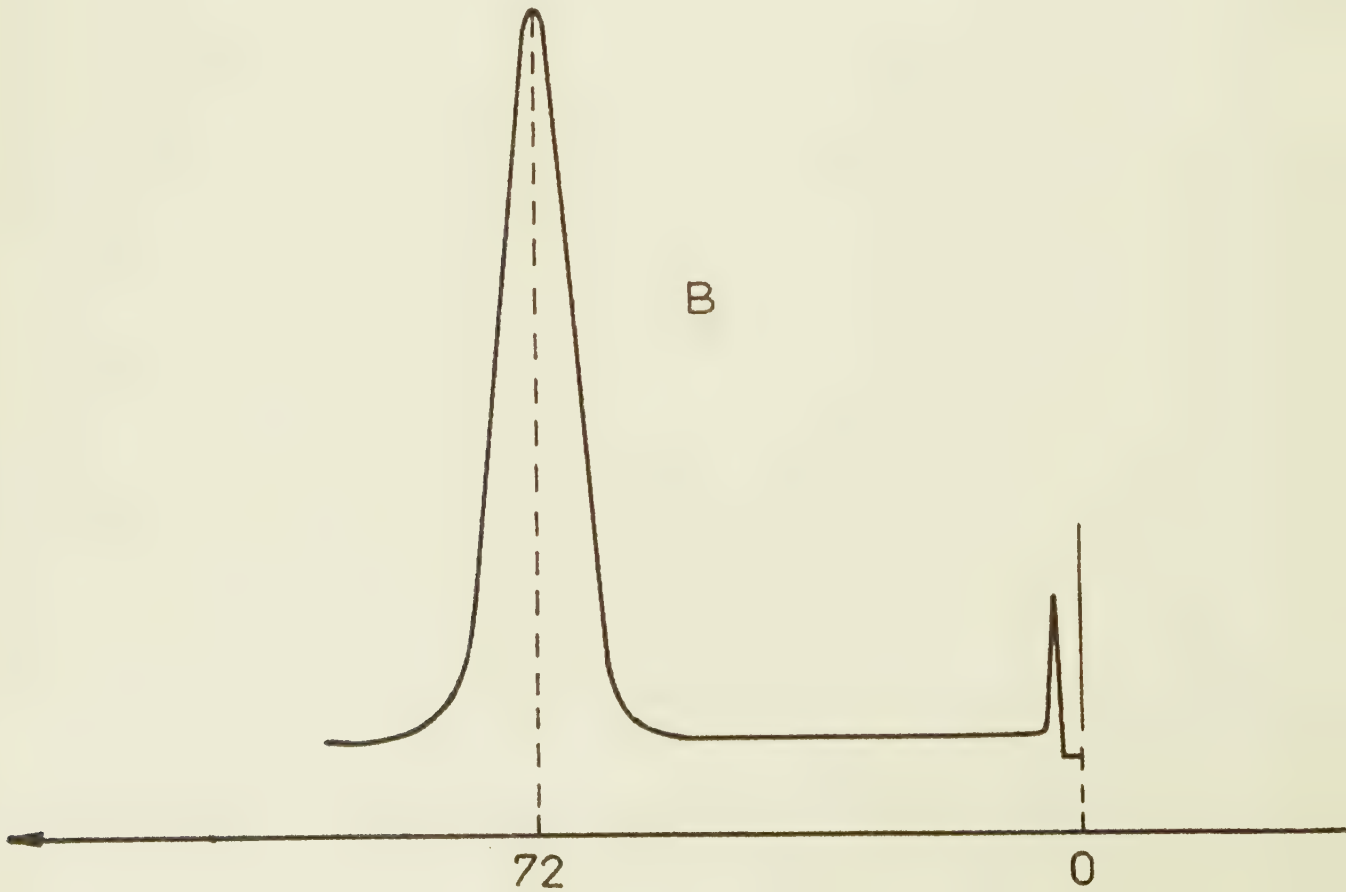
Eb : 143°C

n_D : $1,5524^{12,5}$ très soluble dans l'alcool et l'éther insoluble dans l'eau.

Préparation : Etant donné le prix élevé de ce produit et les délais de livraison très longs, nous l'avons préparé suivant la méthode de HESSLER [25]. Elle consiste à débromhydrater le β-bromostyrène par l'hydroxyde de potassium suivant la réaction :

Fig.1 Chromatogrammes { A: du phénylacétylène utilisé
B: du styrène





$$C_6H_5 - CH = CHBr + KOH \rightarrow C_6H_5 - C{\equiv}CH + KBr + H_2O$$

On utilise 100 g (0,55 moles) de β-bromostyrène provenant des laboratoires Givaudan et Cie., et 150 g (2,7 moles) de potassium en pastilles.

Le bromostyrène, contenu dans une ampoule d'ajoute, tombe goutte à goutte dans un ballon de 500 cm^3 en Pyrex à trois tubulures, contenant l'hydroxyde de potassium fondu, sous agitation magnétique. Le ballon est thermostaté à 200° C à l'aide d'un bain métallique.

Le phénylacétylène se forme au fur et à mesure et distille. Le distillat comprend une couche inférieure aqueuse et une couche supérieure que l'on sèche sur potasse solide.

On distille ensuite deux fois sous vide le phénylacétylène sur tamis moléculaire; la colonne équivaut à cent plateaux théoriques.

Une chromatographie en phase gazeuse effectuée sur ce produit, indique une teneur de 99,45 % en phénylacétylène (Figure 1 , pic a). Par étalonnage du chromatographe (Figure 1 B), nous avons établi que l'impureté principale (pic b) est constituée par 0,34 % de styrène. Il reste 0,2 % d'impuretés plus volatiles (pics c et d).

B - POLYMERISATIONS

I - Catalyseurs employés

1) Chlorure de rhodium

Le chlorure de rhodium anhydre $RhCl_3$ étant absolument insoluble dans la plupart des solvants (eau, alcools, acides,

eau régale, etc...), nous utilisons le chlorure de rhodium hydraté fourni par les laboratoires Schuchardt. Ce sel contient une teneur en rhodium de 40 %.

Le chlorure de rhodium hydraté, $RhCl_3,xH_2O$, est une masse amorphe rouge brique, déliquescente, soluble dans l'eau et les alcools. Ce n'est pas un hydrate défini. Les différents auteurs lui assignent un nombre variable de molécules d'eau (de 2 à 4). Nous avons dosé cette eau d'hydratation par deux procédés (chlorure de calcium et méthode de K.Fisher). Le produit contient environ 20 % d'eau, ce qui est compatible avec le pourcentage en Rh indiqué par le fabricant.

La masse moléculaire est donc : M = 250.

2) Nitrate de rhodium

Nous utilisons le nitrate de rhodium hydraté : $Rh(NO_3)_3,2H_2O$ provenant des laboratoires Schuchardt. La teneur en rhodium est 31,7 %, M = 324,97.

C'est un produit brunâtre, déliquescent, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

De même que dans le cas du chlorure, nous conservons ce promoteur dans un dessicateur pour éviter une hydratation ultérieure qui provoquerait une variation de la masse moléculaire.

II - Description d'une polymérisation

Comme le phénylacétylène n'a pas une pression de vapeur très élevée aux températures auxquelles nous effectuons nos expériences, nous utilisons les manchons de Pyrex représentés sur la Figure 2A. Ces récipients sont constitués par des cylindres

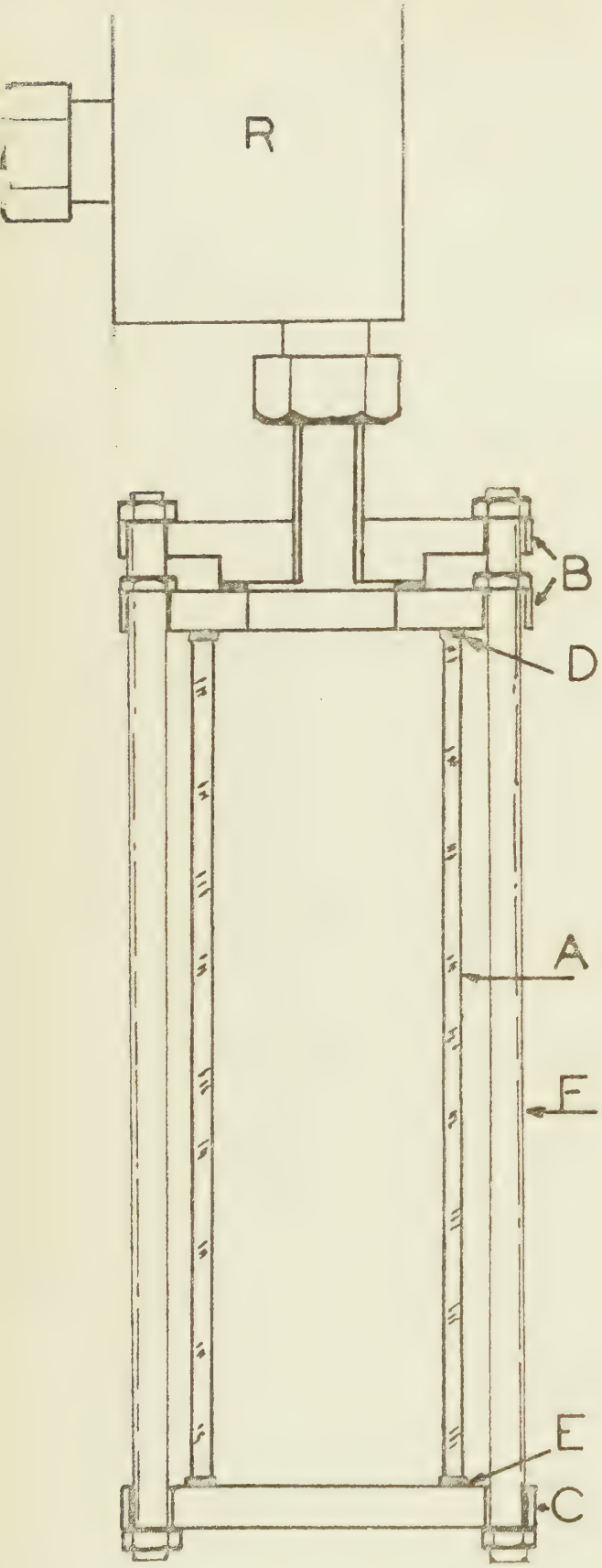


Fig IIa

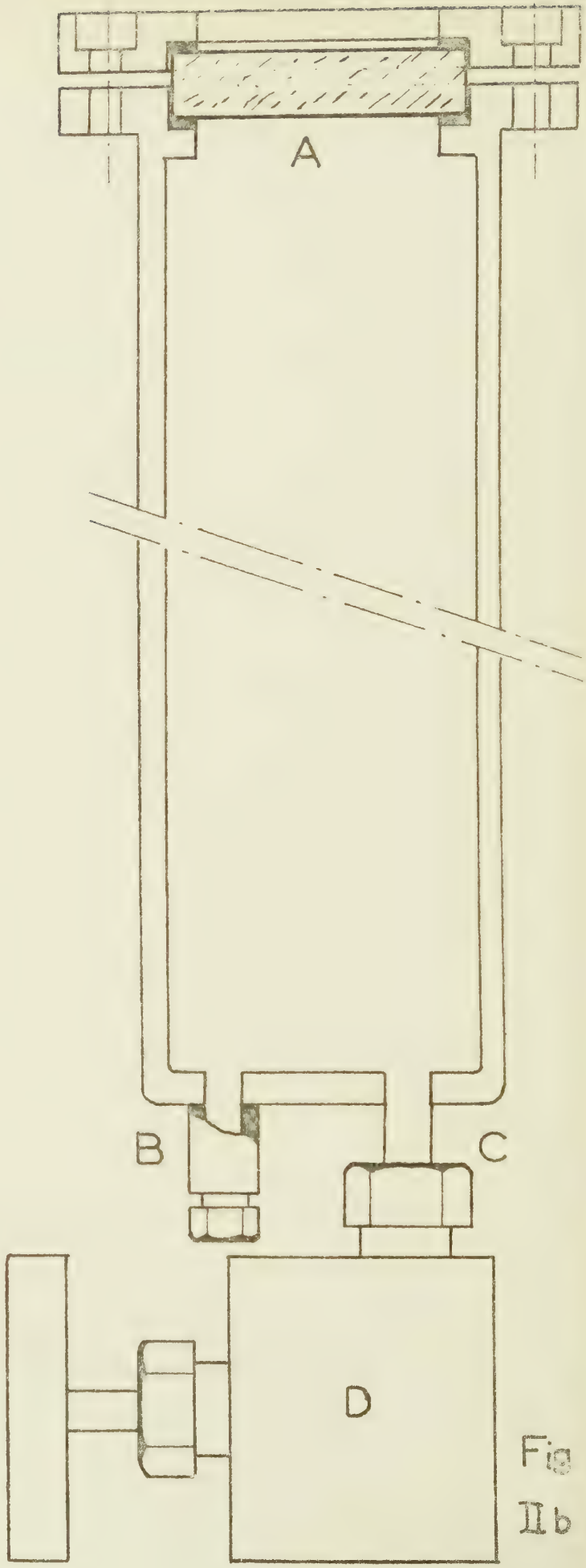


Fig IIb

de Pyrex A de 3,3 mm d'épaisseur, compris entre deux plaques d'acier inoxydable B et C. L'étanchéité est réalisée au moyen de deux joints annulaires de téflon (D et E). Le serrage de l'ensemble est assuré par des tiges filetées munies d'écrou (F). La plaque supérieure est munie d'un robinet R.

Le monomère, le solvant et la solution de promoteur sont introduits par le robinet R dans le récipient, lui-même relié à une pompe à palettes. Son atmosphère est purgée par une succession de mises sous vide et de remplissages d'argon. Ce gaz qui provient d'une bouteille commerciale est préalablement débarrassé d'oxygène et d'eau par passage sur une colonne de cuivre divisé portée à 200° C, puis sur une colonne contenant du perchlorate de magnésium.

Pendant l'expérience, on laisse dans le manchon une surpression d'argon de 1 atmosphère, ce qui a pour effet d'éviter les rentrées d'air, dans le cas où une fuite se produirait. Puis on fixe le récipient sur le chariot mobile d'une étuve à agitation, dont la température est maintenue constante au moyen d'un thermostat. Pour éviter de brusques élévations de température dues à un blocage accidentel du relais, nous intercalons dans le circuit de chauffage un dispositif de sécurité constitué par un alliage de Wood fondant à 71° - 72° C. Si la température dépasse cette limite, la sécurité fond, et le chauffage s'arrête par ouverture du circuit.

Pour effectuer des prélèvements au cours du temps, il suffit d'ouvrir le robinet R. La pression qui règne à l'intérieur provoque la sortie d'une quantité déterminée du mélange que l'on pèse. Le rendement en polymère est obtenu par pesée de l'extrait sec, si l'on évapore le prélèvement, ou par pesée du précipité, si l'on choisit la méthode par précipitation.

Lorsque l'expérience est terminée, le contenu du manchon est versé sous agitation magnétique, dans 7 à 10 fois son volume d'un mélange de méthanol et d'ammoniaque (d = 0,925), ce dernier à raison de 30 cm^3 par litre.

Un précipité jaune orangé se forme, constitué par les chaînes les plus longues du polymère. Il est recueilli par centrifugation, lavé plusieurs fois au méthanol, puis séché deux jours sous le vide de la pompe à palettes. On le conserve, au frigidaire à - 20° C, dans un récipient étanche contenant de l'Actigel. La solution est colorée en brun foncé car elle contient des polyphénylacétylènes de faibles masses moléculaires. On sépare cette fraction par addition d'eau et de benzène. Il se forme une phase aqueuse contenant l'alcool, et une phase organique constituée surtout par le benzène et du monomère dans lesquels l'oligomère est soluble. Ce solvant est évaporé dans un appareil rotatif placé dans un bain thermostaté à environ 40° C, et relié à une trompe à eau. Les traces de monomère restant sont éliminées en chauffant le produit dans une étuve thermostatée à 35° C, reliée à une pompe à palettes. Au bout d'environ 2 jours, son poids reste constant; c'est un produit vitreux brun foncé.

C - CARACTERISTIQUES DES POLYPHENYLACETYLENES OBTENUS

I - Etude de la répartition des masses moléculaires

1) Rappel bibliographique

Les polyphénylacétylènes, de formule générale :

$$-(CH=\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}-)_n$$

étaient jusqu'à présent obtenus :

- par voie radicalaire, sous l'effet d'une élévation de température [26-30] ou par irradiation [31-34].
- par voie cationique, en utilisant des promoteurs organo-métalliques complexes ou des acides protoniques [35-44].

Si on excepte les travaux de NOGUCHI et KAMBARA qui, en utilisant comme promoteur le triéthylaluminium couplé à différents composés métalliques : acétylacétonates [45], divers chélates [46] ou des diméthylglyoximates [47], obtiennent des polymères de masses moléculaires atteignant 8 000, les polyphénylacétylènes formés par tous les autres procédés ont des degrés de polymérisation très faibles : 6 à 20 suivant les conditions expérimentales. Les promoteurs de type Ziegler-Natta classiques ($Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_3$) donnent des résultats un peu meilleurs, puisque l'équipe de BERLIN [48] a obtenu par cette méthode des polymères de masse moléculaire 5 000.

Nous verrons que les polymérisations de phénylacétylène par les sels de rhodium conduisent à des produits de masses moléculaires atteignant 10 000, ce qui est élevé pour ce genre de polymère. En collaboration avec Melle Grubisic, nous avons étudié leur répartition en fonction de la masse moléculaire par la méthode de GPC, ce qui n'avait jamais été réalisé jusqu'à maintenant pour ce type de polymères.

Préparation du polymère étudié

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Phénylacétylène : 55 cm^3
Benzène . . . . : 55 cm^3
Ethanol . . . . : 55 cm^3
Chlorure de rhodium hydraté : 0,207 g ($4,44 \cdot 10^{-3}$ mole/l)

Après 6 jours à 40°C, on précipite l'ensemble dans un excès de méthanol ammoniaqué.

Le rendement est le suivant :

- Polymère A, insoluble dans le méthanol : 35 %
- Polymère B, soluble dans le méthanol . : 6 %

41 %

2) Fractionnement

Nous avons fractionné le polymère A, en utilisant comme couple solvant-précipitant le couple benzène-méthanol.

On utilise une solution à 0,5 % dans le benzène. A froid, 0,2 g seulement sont solubles, il reste 6,5 g de polymère insoluble. Après séparation, on le dissout par élévation de la température à 60° C, puis on laisse refroidir à 25°C, et la solution reste limpide. On obtient ensuite les différentes fractions par addition progressive de méthanol.

Le détail des opérations est bien connu, nous n'en rappellerons que le principe : lorsque l'on remarque la formation d'un trouble, on redissout en chauffant, puis on laisse revenir à la température initiale.

Le précipité qui reste insoluble constitue la fraction F_1, qu'on filtre et sèche sous vide, après plusieurs lavages au méthanol.

On ajoute ensuite une nouvelle quantité de précipitant jusqu'à apparition d'un trouble et ainsi de suite .

A chaque fraction, correspond un γ de précipitation défini de la façon suivante :

$$\gamma = \frac{\text{volume de précipitant}}{\text{volume de solution}}$$

On obtient ainsi 9 fractions, dont les pourcentages relatifs sont consignés dans le Tableau 1, en regard des valeurs correspondantes des γ .

N° de la fraction	γ	% en poids
F_1	0,68	11
F_2	0,775	10
F_3	0,82	10
F_4	0,85	20
F_5	0,886	10
F_6	0,91	14
F_7	0,935	11
F_8	0,956	2
F_9	0,965	12

Tableau 1

3) GPC et étude des masses moléculaires

a) principe de la méthode de GPC :

La chromatographie sur gel de polystyrène (GPC) consiste à faire passer les solutions du produit à étudier à travers un certain nombre de colonnes (généralement 5) remplies de polystyrène réticulé. Les molécules sont retenues plus ou moins longtemps suivant leur configuration et leur masse, les plus grosses passant plus rapidement que les petites. Sur les chromatogrammes, figurent les pics correspondant au passage des

différente produits. Des "tops" émis par l'appareil à intervalles réguliers permettent de répérer avec exactitude les temps d'élution.

Cette méthode est étalonnée pour un certain nombre de polymères, c'est-à-dire que l'on a établi pour ces types de macromolécules les masses moléculaires M_i correspondant aux différents temps d'élution. Comme le phénylacétylène n'avait encore jamais été étudié par ce procédé, nous avons dû effectuer cet étalonnage.

Pour déterminer la répartition en fonction de la masse moléculaire, on découpe la surface du pic correspondant par des verticales tracées au milieu de l'intervalle entre deux "tops" (Figure 7).

Les N° des signaux nous donnent les différents M_i, et la longueur des segments h_i = AB est proportionnelle à la concentration de ces masses moléculaires, soit c_i.

Il est alors facile de calculer les moyennes $\overline{M}_w$ et $\overline{M}_n$ d'après leurs expressions classiques :

$$\overline{M}_w = \frac{\Sigma c_i M_i}{\Sigma c_i}$$

$$\overline{M}_n = \frac{\Sigma c_i}{\Sigma \frac{c_i}{M_i}}$$

$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ nous fournit la valeur de la polydispersité du polymère.

b) détermination des masses moléculaires

Pour étudier les masses moléculaires moyennes en nombre des polyphénylacétylènes, certaines méthodes usuelles de détermination ne sont pas applicables; la viscosimétrie est valable pour des masses moléculaires plus grandes. Les produits sont également trop colorés pour être étudiés par diffusion de la lumière, même si on utilise des filtres.

Certains auteurs s'adressent à la cryoscopie, mais cette méthode ne nous paraît pas très sûre, car les polymères, déjà peu solubles à la température ordinaire, précipitent par refroidissement, ce qui fait varier la concentration des solutions.

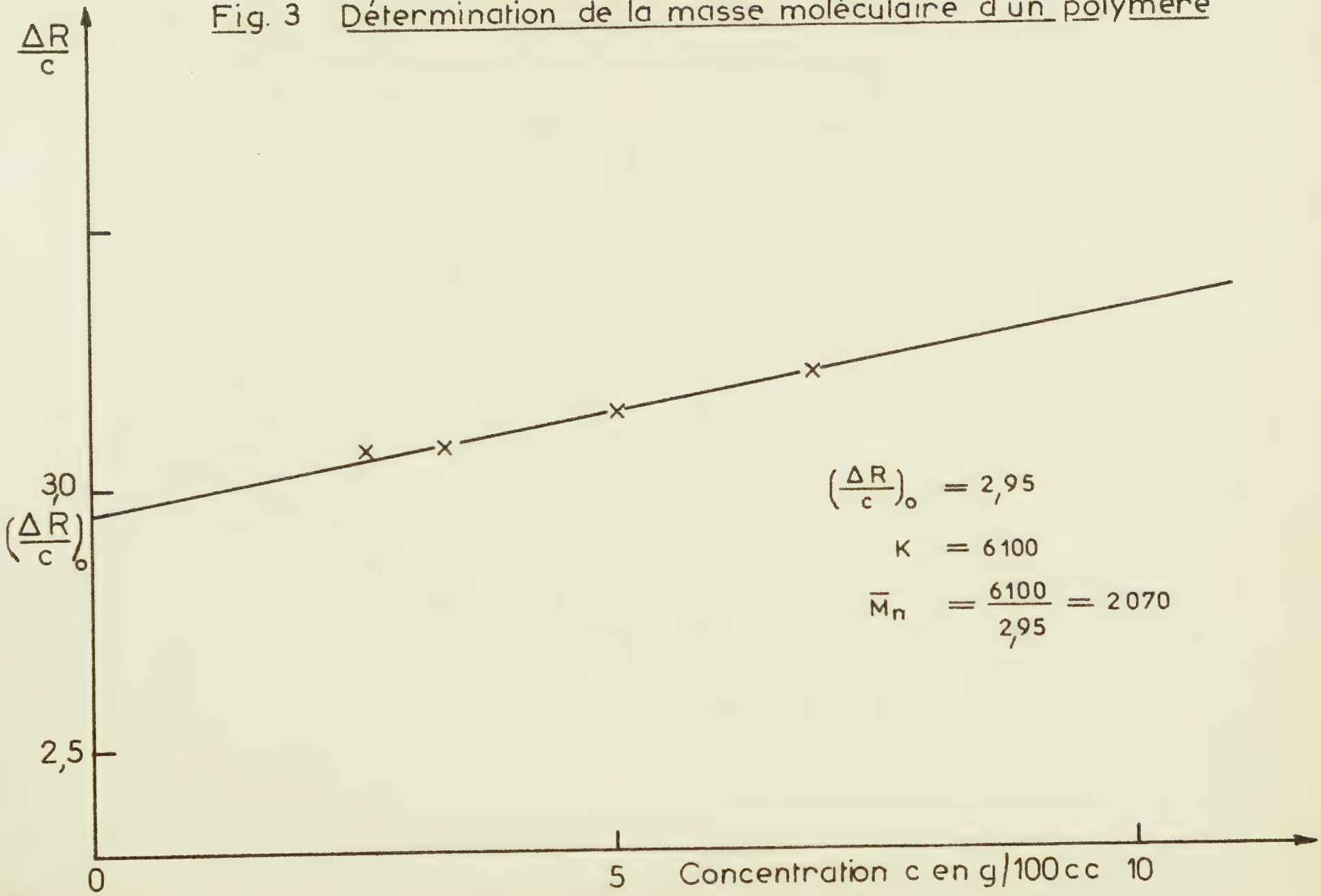
C'est pourquoi nous avons dû recourir à la tonométrie au moyen de l'appareil "Mechrolab", modèle 302.

Principe et fonctionnement de l'appareil "Mechrolab"

Le principe de cette méthode est basé sur le fait qu'une solution a toujours une pression de vapeur inférieure à celle du solvant pur. Dans cet appareil, une goutte de solvant (A) et une goutte de solution (B) sont suspendues l'une à côté de l'autre à 2 thermistances, dans une enceinte thermostatée saturée de vapeur de solvant. Il y a transfert de vapeur de ce solvant, avec évaporation à la goutte A et condensation sur la goutte B; la chaleur de vaporisation du solvant produit une différence de température enregistrée par les thermistances. Cet effet thermique est proportionnel à la concentration molaire du soluté, donc à sa masse moléculaire.

Les mesures sont effectuées pour 4 concentrations connues (c) du même produit. Dans chaque cas, on mesure par un pont de Wheatstone une variation de résistance ΔR proportionnel-

Fig. 3 Détermination de la masse moléculaire d'un polymère



le à la différence de température entre les 2 gouttes enregistrée par les thermistances.

Nous portons sur un graphique $\frac{\Delta R}{c}$ en fonction de c, exprimée en g/100 cm^3 (Figure 3). Les 4 points expérimentaux se placent sur une droite.

La masse moléculaire du produit est reliée à l'ordonnée à l'origine, $\left(\frac{\Delta R}{c}\right)_o$, par la relation :

$$M = \frac{k}{\left(\frac{\Delta R}{c}\right)_o}$$

Dans le cas de polymères, on obtient par cette méthode la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$.

La constante k est déterminée pour le solvant utilisé au moyen de produits étalons de masse connue. Le principe de cet appareil est simple mais la mise au point de la technique de son emploi n'a pas été sans difficultés. Nous avons dû en effet apporter de nombreuses modifications aux détails de son maniement, afin d'obtenir des résultats reproductibles pour différents étalons de masse moléculaire s'échelonnant de 1000 à 10 000.

Dans le cas de solutions dans le chloroforme, la constante k établie à partir de produits purs de faible masse moléculaire (benzile, fluorène, naphtalène), ne convenait plus pour des substances de masse moléculaire plus élevée. Nous avons alors déterminé k pour différentes fractions monodisperses de polymères, dont le $\overline{M}_n$ était connu avec précision (diffusion de la lumière, GPC), et constaté que cette "constante" varie énormément lorsqu'on passe de l'un de ces étalons à un autre. La variation de k en fonction de la masse moléculaire s'est d'ailleurs

Fig. 4 Variation de k en fonction de $\overline{M}_n$

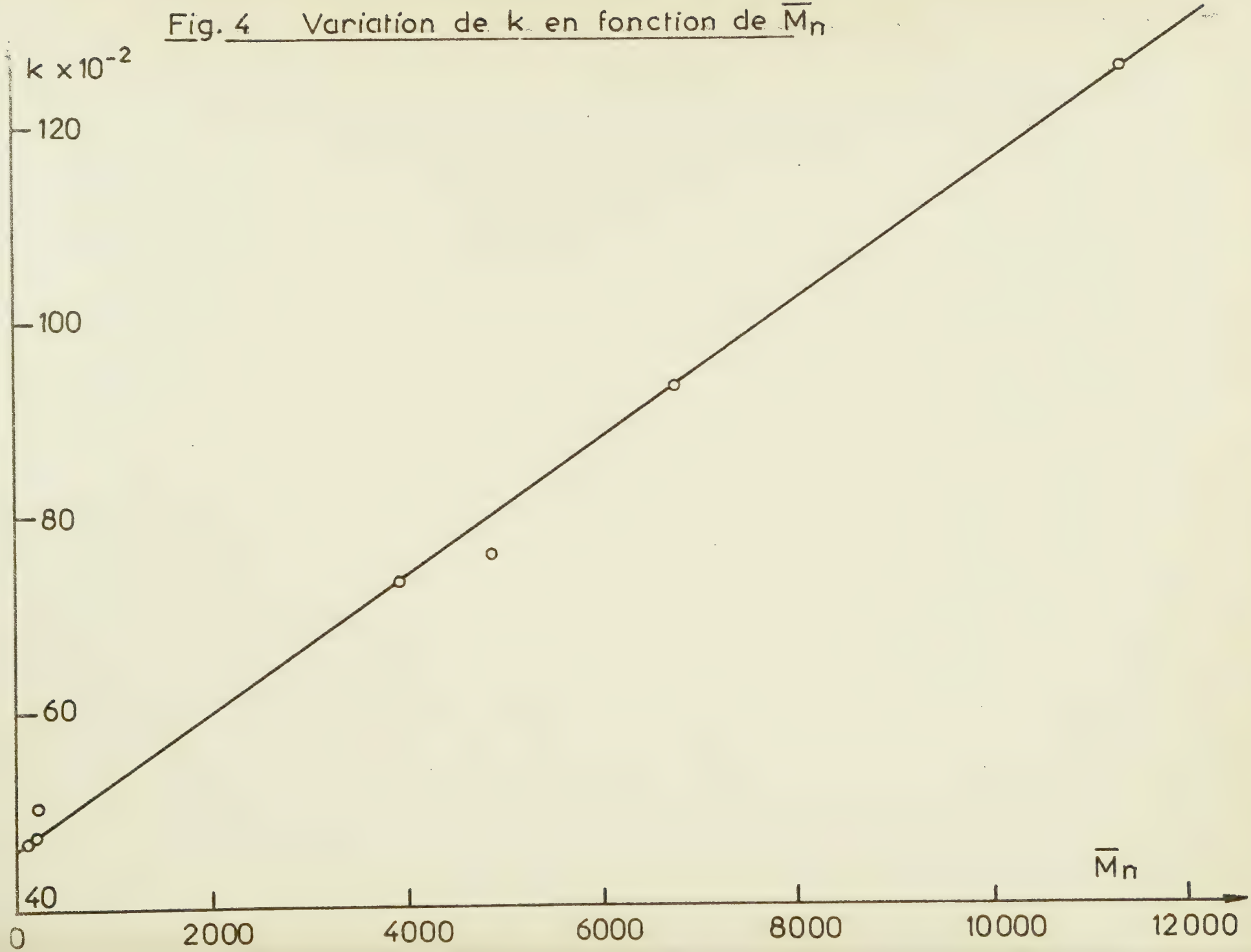
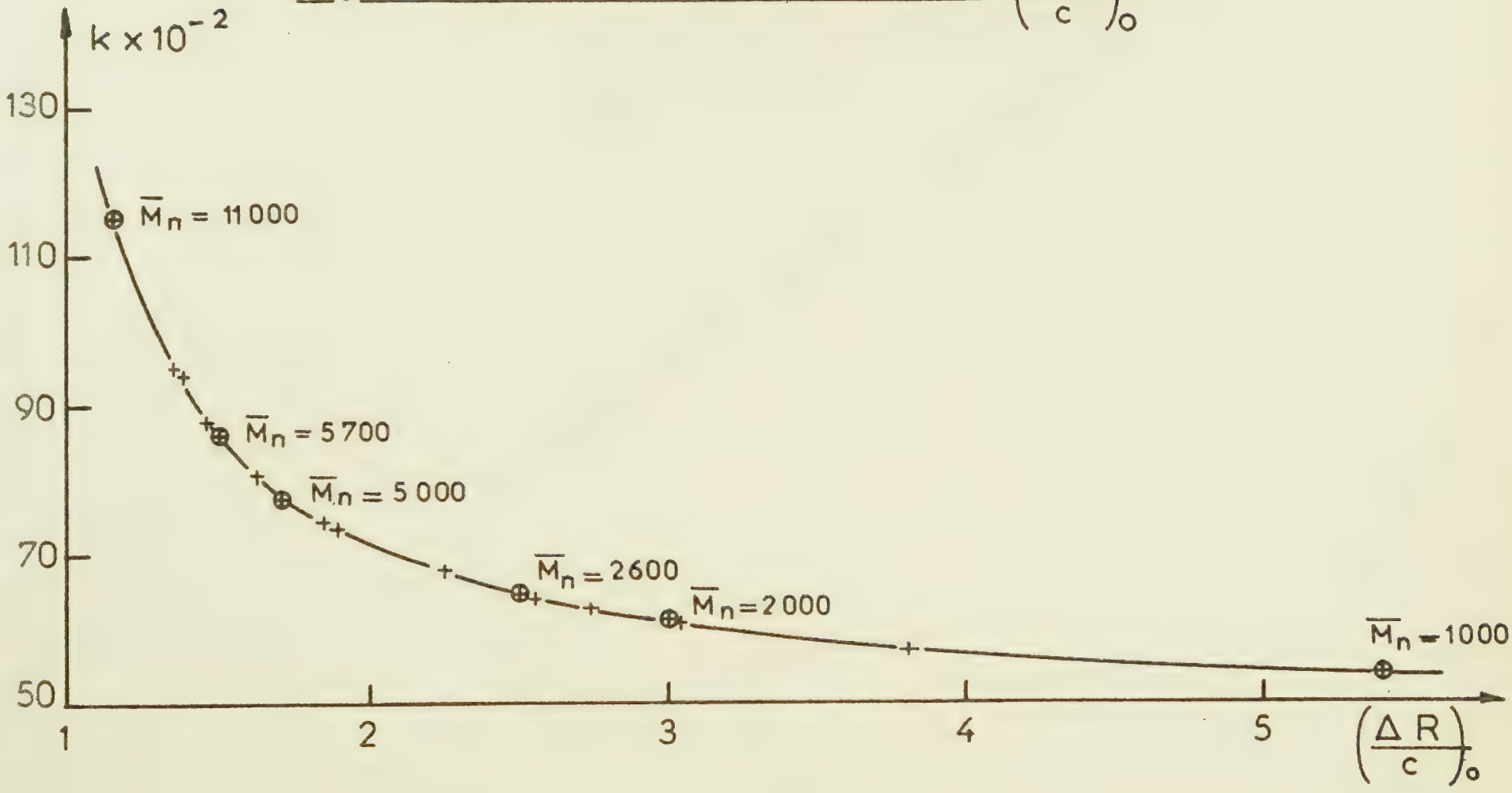


Fig. 5 Variation de k en fonction de $\left(\frac{\Delta R}{c}\right)_o$



révélée parfaitement linéaire, comme le montre le graphique N°4.

Le problème était alors de savoir quelle valeur de k utiliser pour un produit donné, lorsque nous avions déterminé la valeur de $\left(\frac{\Delta R}{c}\right)_o$ correspondante.

Pour cela, nous avons établi, par points, à partir du graphique N° 4, les valeurs de k pour différentes valeurs de $\left(\frac{\Delta R}{c}\right)_o$ (Figure 5). Connaissant k et $\left(\frac{\Delta R}{c}\right)_o$, on obtient immédiatement M_n.

- La Figure 5 montre que la valeur de k peut être déterminée avec une bonne précision pour les masses moléculaires inférieures à 5 000, mais elle devient très difficile à évaluer pour les $\overline{M}_n$ supérieures à 10 000.

- Cette façon d'opérer est très empirique, mais nous avons vérifié son efficacité pour plusieurs produits étalons. Les résultats obtenus ayant été concluants, il nous a alors été possible d'employer, sans trop de scrupules, cette méthode pour la détermination des masses moléculaires de nos produits.

Il est bon toutefois, de préciser que ces difficultés techniques, et les variations inexplicables de la "constante" k ne sont peut être imputables qu'à un vice de fabrication inhérent à l'appareil que nous avons utilisé.

- D'autre part, pour que la méthode nous fournisse une précision satisfaisante, il est nécessaire d'opérer avec des concentrations assez fortes (6 à 8 %) pour les masses moléculaires les plus élevées. Même en employant le chloroforme qui est un bon solvant, les premières fractions n'étaient pas assez solubles dans ces conditions.

D'autres fractions n'ont pu être étudiées, car les quantités de produits étaient trop faibles pour que nous dispo-

Fig. 6 Spectre de G.P.C. du polyphénylacétylène

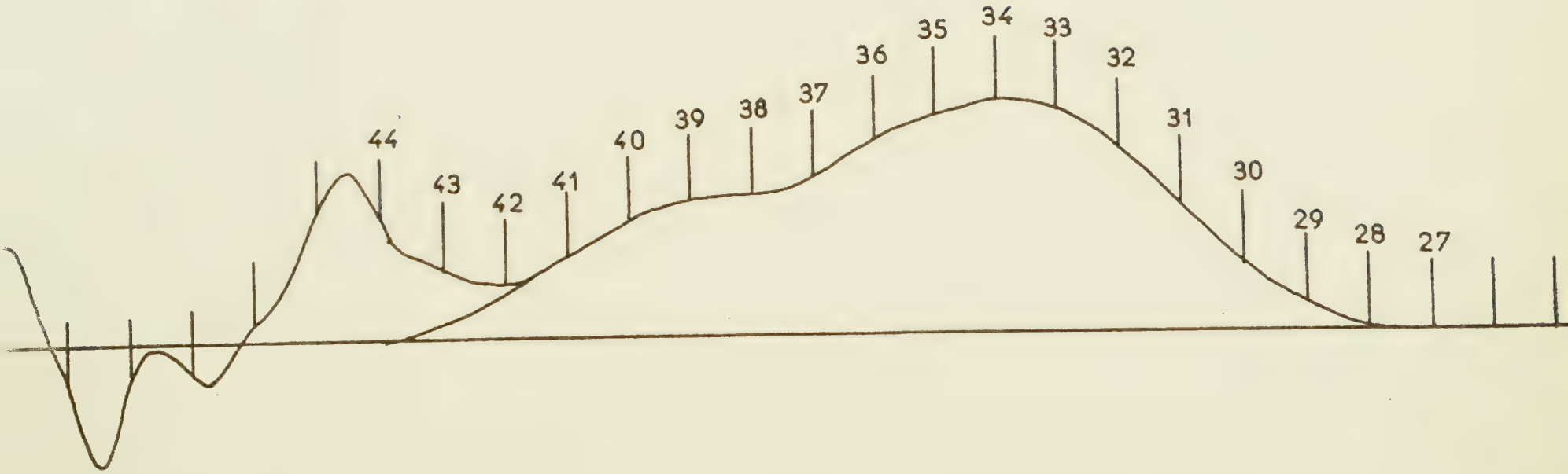


Fig. 7 Dépouillement du spectre G.P.C. d'une fraction (Fs

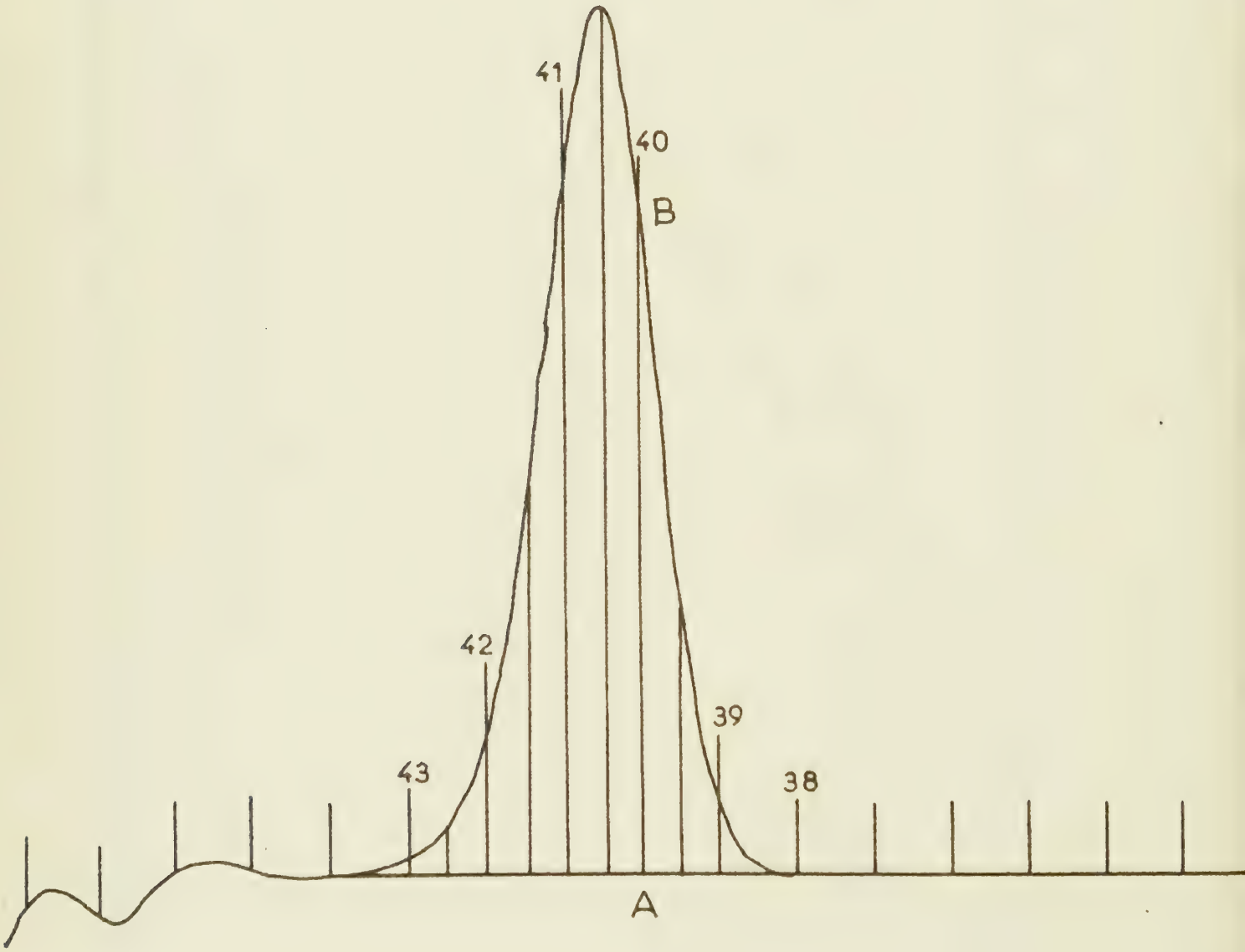
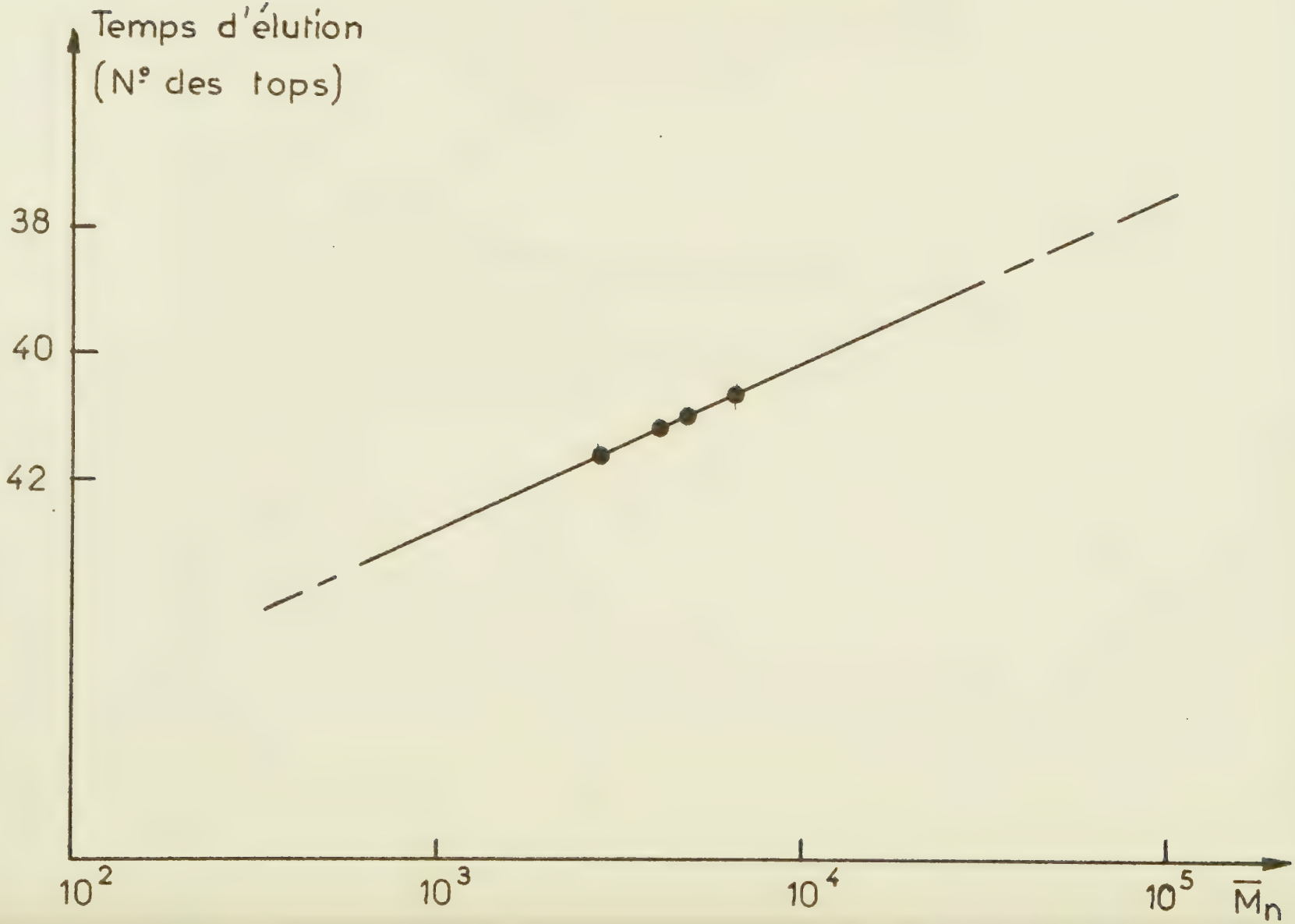


Fig. 8 Etalonnage de la G.P.C. pour les polyphénylacétylènes



sions de concentrations suffisantes.

Malgré ces difficultés techniques, nous sommes parvenus à obtenir les masses moléculaires de 4 fractions avec une bonne précision.

c) résultats

Nous avons déterminé les spectres de GPC du polymère A et des différentes fractions, en solution dans le tétrahydrofuranne. Le chromatogramme du produit brut (Figure 6) est très étalé, ce qui indique une grande diversité de masse moléculaire. Malgré cela le fractionnement a été efficace, car les pics des différentes fractions (Figure 7) sont au contraire très fins. Ce sont ces pics que nous avons utilisés pour l'étalonnage de l'appareil dans le cas des polyphénylacétylènes (Figure 8). Ce graphique représente les différents temps d'élution, au maximum de chaque pic, en fonction de la masse moléculaire.

Comme pour les autres polymères, on obtient une droite, ce qui confirme la valeur de notre méthode d'utilisation du "Mechrolab".

Cet étalonnage nous permet ensuite, à partir de leurs temps d'élution, de connaître la masse moléculaire en poids, en nombre et la polydispersité de toutes les fractions, même de celles qui sont peu solubles.

Ces résultats sont indiqués dans le Tableau 2. Nous voyons que, à part les fractions F_1 et F_2, toutes les autres sont assez monodisperses, puisque $1,4 < \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} < 1,9$

N° fraction	$\overline{M}_w$ (GPC)	$\overline{M}_n$ (GPC)	$\overline{M}_w$ / $\overline{M}_n$
F_1			
F_2			
F_3	19 800	9 900	1,9
F_4	12 700	7 200	1,7
F_5	7 900	5 200	1,5
F_6	5 200	3 500	1,4
F_7	4 600	3 200	1,4
F_8	3 700	2 600	1,4
F_9	3 300	2 200	1,5

Tableau 2

Le polymère B, soluble dans le méthanol, a une masse moléculaire $\overline{M}_n$ = 330.

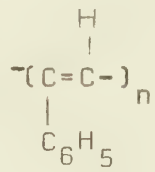
Il est constitué en majeure partie par un trimère du phénylacétylène.

II - Analyses chimiques

Nous avons effectué les analyses sur des polymères secs purifiés par dissolution dans le benzène et précipitation dans le méthanol, cela à plusieurs reprises. Les produits sont ensuite séchés plusieurs jours, sous vide, à 35° C, jusqu'à ce que leur poids soit devenu constant.

1) Carbone et hydrogène

Nous avons calculé le pourcentage théorique de carbone et d'hydrogène en admettant que le polymère a la structure suivante :



$$\begin{array}{c} H \\ | \\ -(C=C-)_n \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \quad \text{soit : } (C_8H_6)_n$$

Les résultats de l'analyse concordent bien avec cette structure :

$(C_8H_6)_n$	calculé % :	C	94,04	H	5,88				
	trouvé % :	C	93,34	H	6,05	Cl	0,17	O	0,35

2) Présence de solvant dans le polymère

La présence d'oxygène en faible quantité semble due à la fixation d'alcool sur le polymère, probablement en bout de chaîne. Nous l'avons vérifié en effectuant les analyses de polyphénylacétylènes obtenus dans divers milieux. Si l'on emploie comme solvants différents alcools, le pourcentage d'oxygène est compris entre 0,3 et 0,8 %. On remarque également que les polymères obtenus en milieu de diméthylformamide contiennent de l'azote (1,86 %) et de l'oxygène (2,5 %). Ceux qui ont été préparés dans le diméthylsulfoxyde révèlent également la présence d'une certaine quantité de soufre (0,78 %).

Etant données les précautions que nous avons prises pour éliminer le solvant utilisé au cours de la polymérisation, (reprécipitations successives, séchage sous vide), les résultats des analyses doivent porter uniquement sur les molécules fixées chimiquement aux chaînes. Toutefois il est difficile d'exclure la possibilité d'une présence de solvant résiduel adsorbé sur le polymère.

3) Présence du catalyseur dans le polymère

a) analyse quantitative du rhodium

Pour doser le rhodium, on recommande de le peser sous la forme Rh_2O_3. L'application de cette méthode à nos produits est relativement simple, puisqu'ils ne contiennent pas d'autre élément susceptible de former des cendres. Pour être assuré qu'elles sont constituées uniquement par l'oxyde précédent, il est nécessaire d'opérer dans des conditions très strictes. Suivant les indications de WÖHLER, MÜLLER [49] et de LUNDE [50], nous avons calciné le produit sous oxygène, pendant 1 h 30, à une température de 750° à 800° C, la limite tolérée étant 1 000°C.

Contrairement à ce qui a lieu dans le cas du polymère de l'acide propiolique obtenu avec le même promoteur, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la présence de Rh dans les polyphénylacétylènes.

b) présence de l'anion du promoteur dans le polymère

Nous avons effectué des dosages de chlore sur les polymères obtenus en utilisant $RhCl_3$ comme promoteur et des dosages d'azote sur les polymères obtenus en utilisant le nitrate.

Le pourcentage de chlore étant très faible, nous avons préparé un polyphénylacétylène en utilisant dix fois plus de $RhCl_3$.

Conditions expérimentales

Phénylacétylène : 10 cm^3
Benzène . . . . : 10 cm^3
Ethanol . . . . : 10 cm^3
Chlorure de rhodium : 0,35 g

Le polymère renferme alors 0,48 % de Cl. Si le promoteur utilisé est le nitrate de rhodium, le polyphénylacétylène contient un pourcentage d'azote compris entre 0,24 % et 0,31 %.

4) Présence d'émulsifiant dans les polyphénylacétylènes en émulsion

Nous avons polymérisé le phénylacétylène en émulsion, en employant comme dérivé tensio-actif le dodécylbenzène sulfonate de sodium. La présence de ce composé dans la chaîne macromoléculaire peut être mise éventuellement en évidence par dosage du soufre.

Conditions expérimentales

Phénylacétylène : 20 cm^3
Eau . . . . . : 40 cm^3
Dodécylbenzène sulfonate de sodium : 0,6 g
Chlorure de rhodium . . . . . : 0,0312 g

Une certaine quantité de soufre (1,1 %) est alors fixée au polymère.

5) Comparaison avec les polymérisations du butadiène

Les polybutadiènes préparés en émulsion sous l'action des sels de rhodium contiennent une proportion notable de ce métal : 1 atome de Rh pour 8 chaînes [20,51].

L'analyse du soufre dans le polymère indique qu'il y a exactement une molécule d'émulsifiant par macromolécule [51].

Quant à la présence de l'anion du promoteur dans le polymère, les différents auteurs ne sont pas d'accord. Une

équipe de l'I.F.P. [20,51] note l'absence absolue d'halogène, alors que des chercheurs Russes [52,53], qui utilisent comme catalyseur du chlorure de rhodium marqué par Cl^{36} relèvent dans le polymère une radioactivité correspondant à la présence de cet atome. Si le promoteur utilisé est un complexe organique, comportant des atomes C^{14}, ils notent également la présence de cet élément dans le polybutadiène.

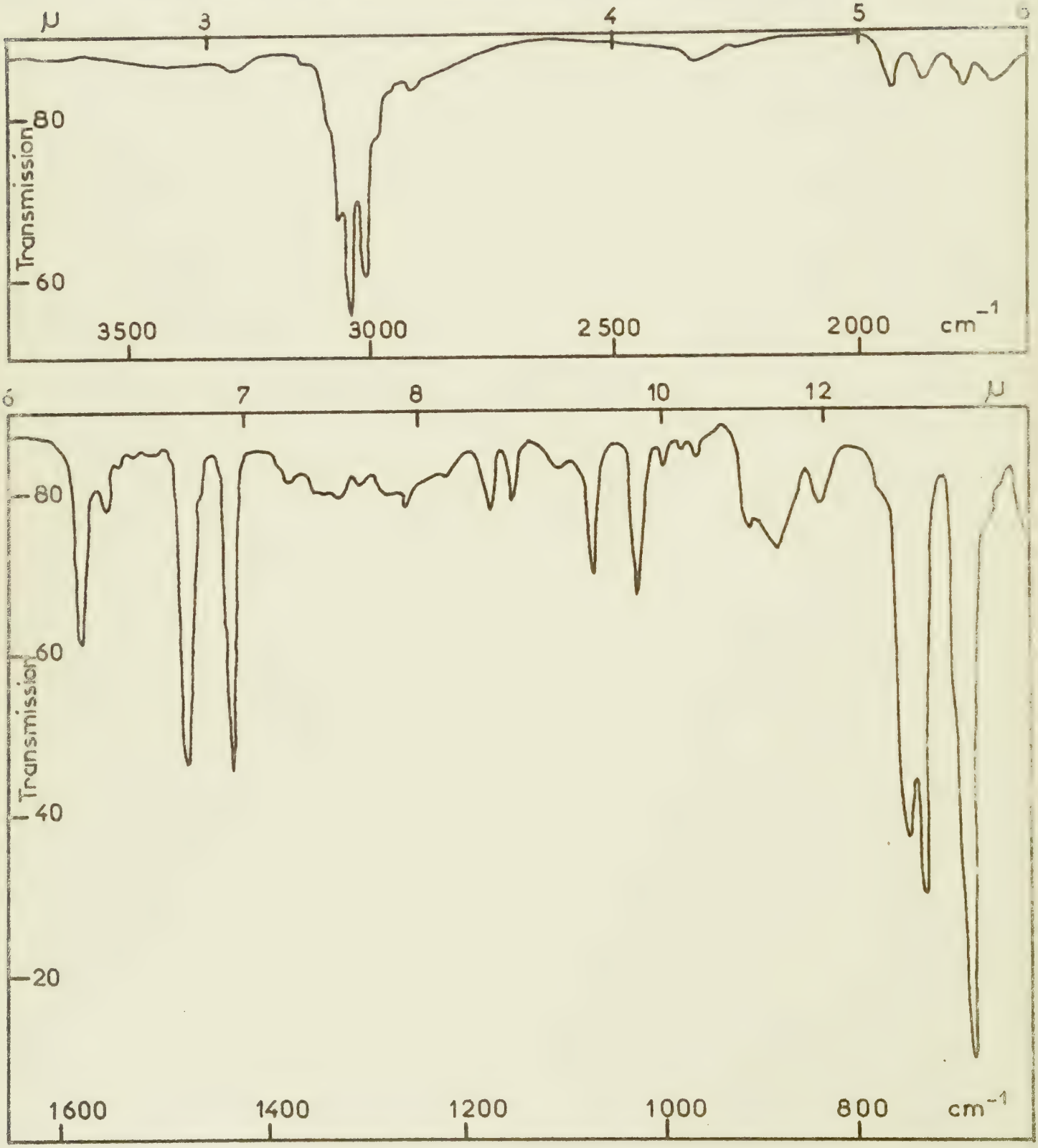
Nous avons vu que les polyphénylacétylènes que nous avons préparés contiennent des molécules de solvant. BABITSKII et ses collaborateurs [52,54] remarquent également dans le cas des polymérisations du butadiène en émulsion dans de l'eau tritiée, que le tritium se retrouve dans le polymère sous deux formes:

- des groupements $C\text{-}OH^{*}$ capables d'échange isotopique .
- des groupements $C\text{-}H^{*}$ incapables de cet échange.

6) Dosage des doubles liaisons

Il n'est pas possible d'utiliser la méthode classique de dosage des doubles liaisons par l'indice d'halogène, car dans ce cas le brome ne s'additionne pas aux doubles liaisons individuelles, mais forme un produit d'addition réversible, avec l'ensemble du système conjugué [41]. Seuls les spectres d'absorption ultra-violette pourront nous donner quelques indications sur la longueur des séquences de doubles liaisons conjuguées.

Fig. 9 Spectre I.R. du polyphénylacétylène



III - Etude spectrophotométrique des polyphénylacétylènes

1) Spectres d'absorption infra-rouge

Ces spectres ont été pris sur le spectrophotomètre Perkin-Elmer "Infracord" 237.

La Figure 9 représente le spectre du polymère A insoluble dans le méthanol. Il est semblable à ceux des polyphénylacétylènes obtenus par voie thermique ou cationique [40-42].

Le spectre de l'oligomère B, soluble dans le méthanol, est semblable à celui du polymère A, avec en plus un certain nombre de bandes imputables aux impuretés que nous n'avons pu éliminer par simple évaporation.

Nous voyons que cette fraction n'est pas constituée par du triphényl-benzène, car ce trimère cyclique du phénylacétylène se caractérise par une bande intense à 876 cm^{-1}, qui n'apparaît pas ou peu sur le spectre de nos produits.

Contrairement à ce qui se passe dans la plupart des autres cas [28,40,41], les sels de rhodium provoquent donc l'enchaînement des motifs de monomère uniquement de façon linéaire.

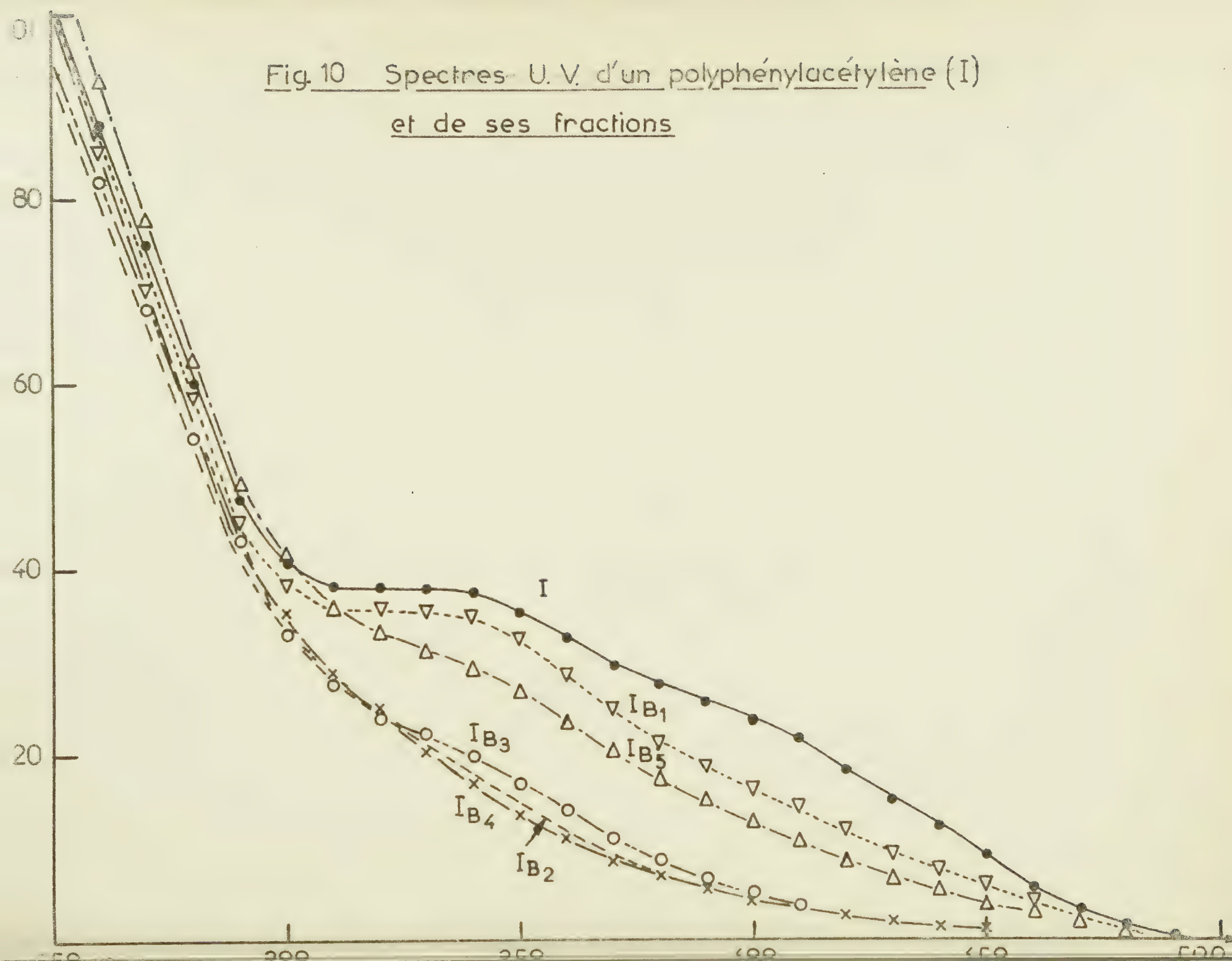
2) Spectres ultra-violet et visible

Les spectres des différentes fractions d'un polyphénylacétylène ont été obtenus au moyen d'un spectrophotomètre Cary N° 15.

Pour obtenir des spectres corrects, il est préférable d'employer des solutions très diluées (25 mg par litre) du polymère dans le chlorure de méthylène.

Nous constatons immédiatement que la longueur des séquences de doubles liaisons conjuguées n'est pas en relation avec la masse moléculaire du polymère.

Fig. 10 Spectres U. V. d'un polyphénylacétylène (I) et de ses fractions

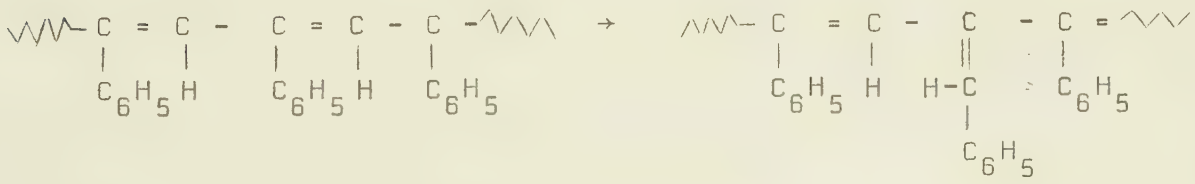


Sur la Figure 10, nous voyons que l'absorption commence vers 450 mμ , dans le visible. I étant le polymère non fractionné, IB_1 la première fraction et IB_5 la dernière, l'absorption des solutions à la même concentration devrait être plus forte dans le visible pour les premières fractions que pour les dernières, si la longueur des séquences était proportionnelle à la masse. Nous voyons qu'au contraire, pour les fractions 2,3 et 4 l'absorption est plus faible que pour la dernière. Cela n'est pas tellement surprenant, car nous avions remarqué que les couleurs des fractions ne variaient pas non plus de façon continue, les polymères de masse moyenne étant parfois plus colorés que ceux de grande masse moléculaire.

Cette remarque a été également faite par BENDERSKII et STUNZHAS [55] qui observent sur des polyphénylacétylènes de masses moléculaires comprises entre 600 et 1 700, que la longueur des systèmes de conjugaison est indépendante de la longueur des chaînes. Une croissance de la masse ne s'accompagne pas d'une croissance de la longueur des séquences de doubles liaisons.

Une explication de ce phénomène serait que l'introduction de noyaux benzéniques dans la chaîne polyénique provoque une décroissance de la stabilité, et une destruction de la conjugaison.

Les auteurs ne précisent pas, mais on peut imaginer la transposition ci-dessous :



Cette hypothèse est difficile à vérifier car, par spectrophotométrie, ces groupements latéraux ont des caractéristiques trop voisines de ceux contenus dans la chaîne.

D'autres suppositions pourraient être faites : on peut également envisager une interruption de la conjugaison provoquée par des ramifications de la chaîne.

3) Spectres de résonance paramagnétique électronique

Les spectres de RPE permettent de mesurer deux grandeurs :

- le nombre de spins par gramme, c'est-à-dire la proportion de centres paramagnétiques présents dans le polymère.
- le facteur de Landé, g, qui relie la fréquence de la résonance, ν, au champ Ho appliqué, par la relation :

$$h\nu = g\ \beta\ Ho$$

L'écart par rapport au facteur de Landé de l'électron libre (g_o = 2,0023) est caractéristique de l'interaction des orbitales voisines sur celles de l'électron considéré.

Cas des polyphénylacétylènes

Les polyphénylacétylènes donnent un signal RPE. Le plus important est obtenu pour la fraction insoluble dans le benzène préparée dans certaines conditions. La largeur de la raie est alors de 11,7 gauss , le facteur de Landé est de 2,00171 et le nombre de spins est d'environ 10^{18} par gramme.

Pour les autres fractions, le nombre de centres paramagnétiques est moins élevé : 2 . 10^{17} spins par gramme.

Les polymères obtenus sous l'action des promoteurs Ziegler-Natta [48] ont un nombre de spins de 10^{17} par gramme, comme les polyphénylacétylènes thermiques [28]. Si on chauffe ces derniers à 400°-450°C, ils se carbonisent, leur masse moléculaire décroît mais le nombre de centres paramagnétiques augmente jusqu'à 10^{19} - 10^{20} par gramme.

IV - Mesures de conductivité

Un semi-conducteur organique est un composé dont la conductivité à l'état solide , σ, suit la loi :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

ΔE étant l'énergie d'activation thermique de la conductivité, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Deux facteurs sont intéressants à étudier :

- la conductivité à température ordinaire ($\sigma_{25°}$)
- l'énergie d'activation thermique.

Pour qu'un corps fasse partie de la catégorie des semi-conducteurs, il faut que $\sigma_{25°}$ soit compris entre 10^{-15} et 10^{3} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ et que ΔE soit compris entre 0 et 1 eV.

La conductivité est généralement due à la présence d'un grand nombre d'électrons délocalisés. Nous avons espéré que le polyphénylacétylène, dans lequel l'alternance des noyaux benzéniques et des doubles liaisons fait décroître l'énergie interne, serait favorable à une telle conductivité.

Mesures

Nous avons déterminé la conductivité du polyphénylacétylène préalablement comprimé en pastilles, sous une pression de 10 tonnes par cm^2, dans le moule à pastiller mis au point au laboratoire [56]. On obtient ainsi des pastilles de 12 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 0,5 mm et 1 mm.

L'appareillage de mesure a été conçu et réalisé au CRM [57].

La pastille est placée dans une enceinte étanche dans laquelle on peut faire règner à l'aide d'une pompe à diffusion un vide poussé : 10^{-6} mm de Hg.

Deux électrodes appliquées au moyen de ressorts sur les deux faces de la pastille, sont reliées à un pont de mesure. Un four électrique permet de chauffer l'échantillon, dont nous connaissons à tout instant la température grâce à un thermocouple placé dans l'une des électrodes.

Notre échantillon a été porté lentement à la température de 90° C, que nous n'avons pas dépassée pour éviter une dégradation éventuelle. La résistance de la pastille est relevée sur le pont de mesure, environ de degré en degré. Ensuite on arrête le chauffage et on laisse revenir le produit à la température ordinaire, tout en notant de la même façon la résistance correspondant à chaque température. Plusieurs cycles de chauffage et refroidissement sont nécessaires. On vérifie ainsi qu'il n'y a pas eu altération du produit.

Après avoir déterminé à l'aide d'un palmer l'épaisseur de la pastille, on peut calculer à partir des valeurs de la résistance R, la résistivité ρ et la conductivité σ .

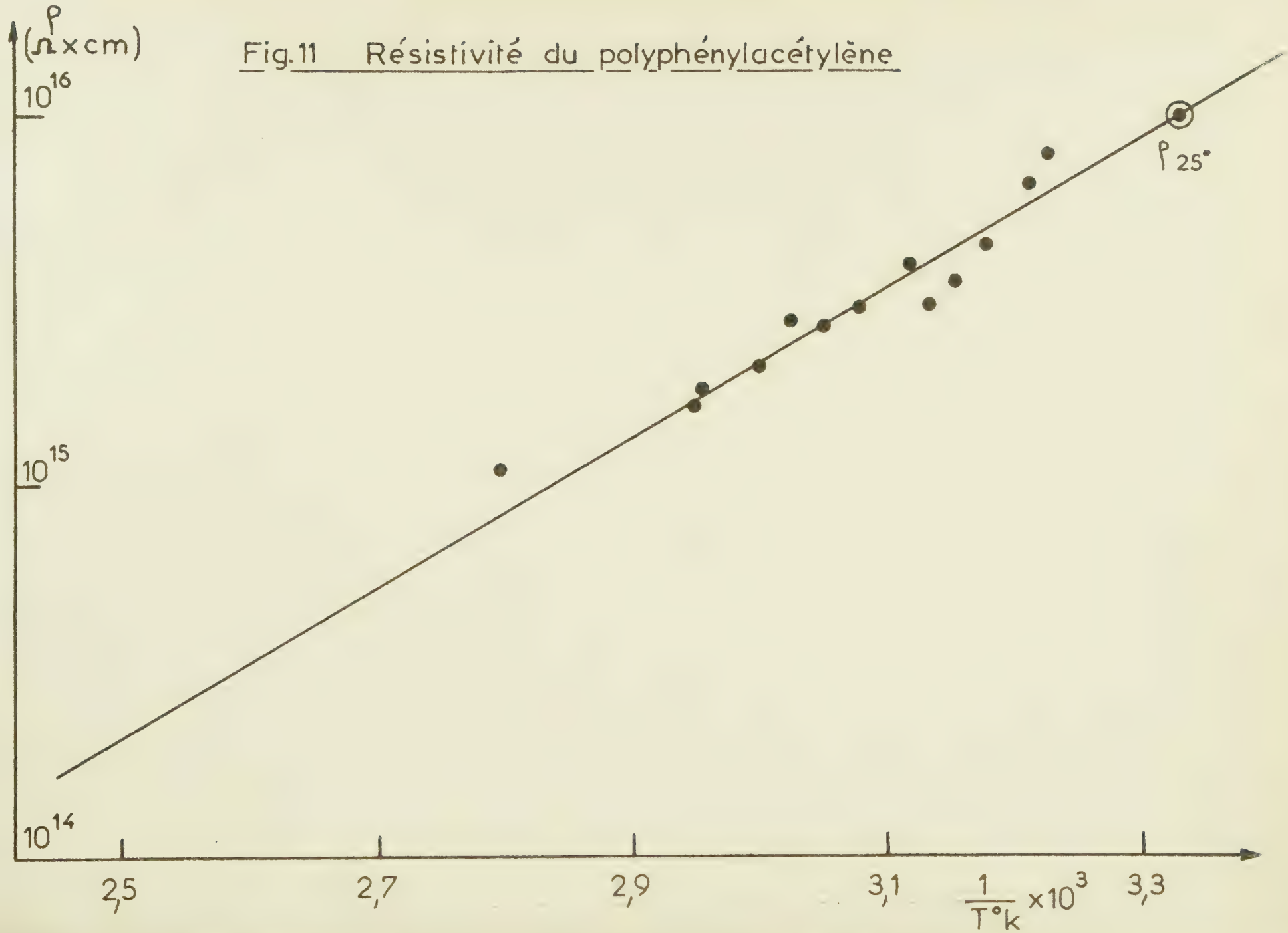


Fig.11 Résistivité du polyphénylacétylène

Résultats

1) La Figure 11 représente les variations de log ρ en fonction de $\frac{1}{T}$, la pente de la droite permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation thermique :

$$\Delta E = 0,78 \text{ eV}$$

2) Résistivité à température ordinaire.

Nous trouvons pour $\rho_{25°}$ une valeur d'environ 10^{16} Ω.cm . Une telle résistivité est très forte. On travaille à la limite de la sensibilité de l'appareillage, ce qui rend les résultats imprécis et explique la dispersion des points autour de la droite représentée par la Figure 11.

Les valeurs obtenues pour $\rho_{25°}$ et ΔE placent les polyphénylacétylènes à la limite entre la classe des isolants et celle des semi-conducteurs. L'équipe de OKAMOTO et GORDON[58] qui obtiennent pour leurs polymères préparés par voie thermique des résultats semblables ($\rho_{25°} = 10^{16}$ Ω.cm, $\Delta E = 0,963$ eV), sont plus optimistes : ils concluant que leurs polyphénylacétylènes font partie des diélectriques, car ils conduisent environ mille fois mieux que le polystyrène linéaire.

O - ETUDES DILATOMETRIQUES DE LA POLYMERISATION DU PHENYLACETYLENE

I - Principes de la dilatométrie - Application à la polymérisation du phénylacétylène

1) Principes généraux de la dilatométrie et appareillages

a) principes :

La polymérisation du monomère s'accompagne d'une diminution de volume. Si la réaction a lieu dans un récipient thermostaté complètement rempli, surmonté d'un tube capillaire de pyrex transparent, on pourra suivre avec précision la cinétique, en observant la baisse de niveau du liquide dans ce capillaire. Elle est en effet directement proportionnelle au degré de conversion, ce que nous avons vérifié par l'étalonnage exposé ci-dessous.

On sait que la dilatométrie présente de nombreux avantages sur la méthode des prélèvements :

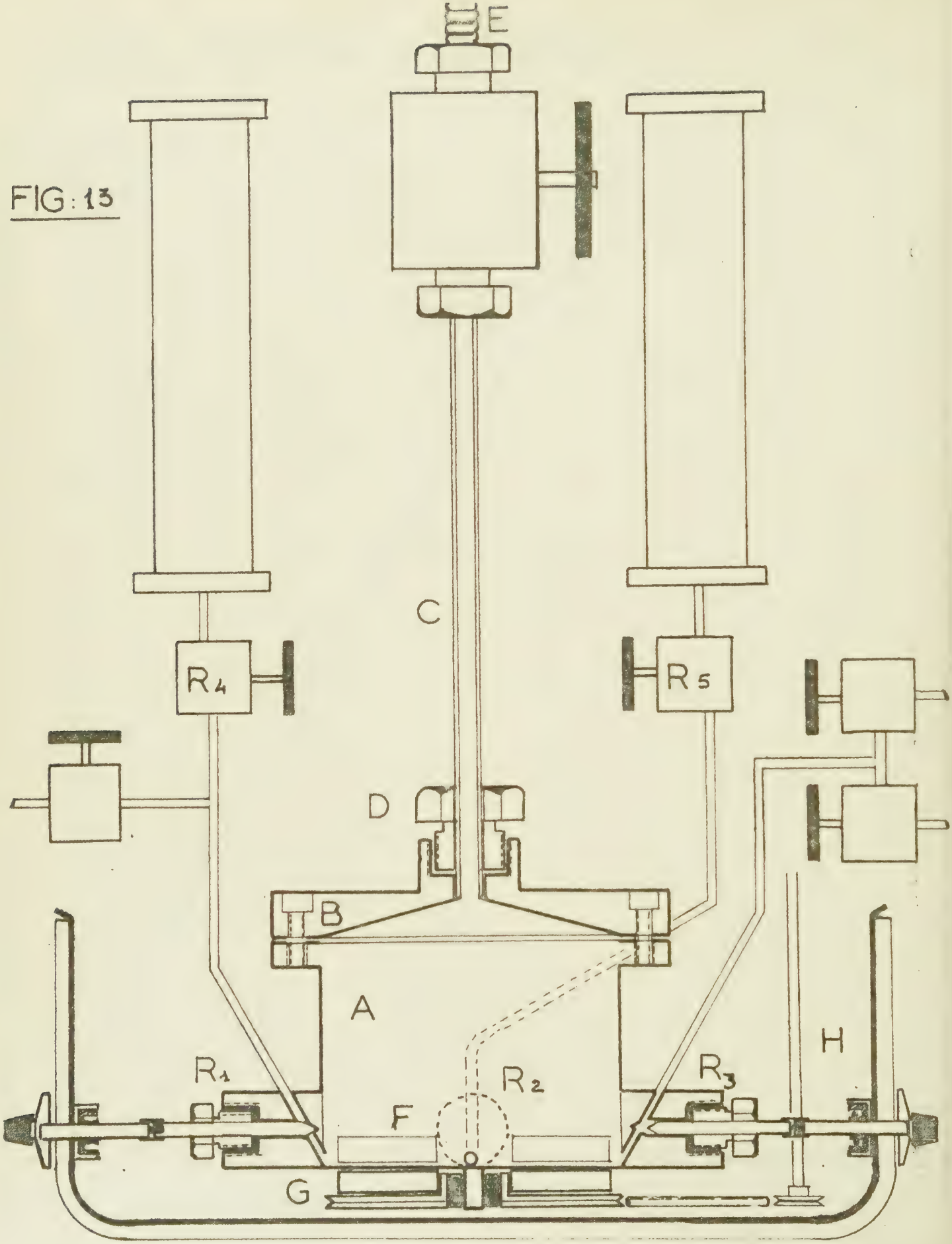
- Pendant la durée d'une lecture, le degré de conversion ne change pas,
- les pointés peuvent être rapprochés (1/2 mn),
- On n'a pas à craindre de pertes en produit au cours des dosages,
- Si la thermostatation est bonne, la précision peut être grande.

b) étalonnage :

Pour connaître la relation quantitative qui existe entre la disparition du monomère et la baisse de niveau du liquide dans le capillaire de mesure, un étalonnage est nécessaire. Pour cela, nous avons interrompu les expériences à des contractions déterminées et nous avons immédiatement précipité des quantités connues du mélange dans du méthanol contenant de l'ammoniaque, ce qui évite que la polymérisation ne se poursuive.

Fig. 12 Etalonnage du dilatomètre

FIG: 13



Pour chaque détermination trois prélèvements ont été effectués afin d'éliminer les erreurs accidentelles. Après addition d'eau et décantation, les solutions benzéniques sont évaporées à poids constant. Les points représentatifs du poids de polymère en fonction du niveau du liquide dans le capillaire se placent sur une droite (Figure 12).

Nous avons utilisé deux appareils, l'un en acier inoxydable et l'autre en verre Pyrex. Ils diffèrent évidemment par de nombreux détails de construction. Cela nous a montré que l'acier n'a pas d'influence sur les polymérisations étudiées, ce que l'on devait craindre.

c) description du dilatomètre en acier inoxydable (Figure 13)

Ce dilatomètre a été conçu il y a quelques années au laboratoire [59]. Il se compose d'un récipient cylindrique A en acier inoxydable, d'une capacité de 60 cm^3, surmonté d'un couvercle B de forme conique, auquel on adapte le capillaire C de mesure par l'intermédiaire d'un presse-étoupe D de téflon. A la base de cet autoclave sont fixés trois robinets R_1, R_2, R_3 dont le pointeau affleure la paroi interne de façon à éviter les espaces morts. Deux de ces robinets (R_1 et R_2) sont reliés, par l'intermédiaire de tubulures d'acier inoxydable, à deux récipients destinés à recevoir, l'un la solution de catalyseur, l'autre le solvant et le monomère, conservés sous une pression d'argon de 2 atmosphères. Le robinet R_3 permet par un système de "Tés" en acier inoxydable, reliés aux prises de vide et d'argon, d'effectuer lorsque la réaction est terminée, la vidange et les rinçages du dilatomètre, sans qu'il soit nécessaire de le démonter.

Le sommet du capillaire est relié par un tube métallique flexible à une rampe munie de robinets permettant alternativement de faire le vide dans l'appareil ou d'y introduire une certaine pression d'argon purifié.

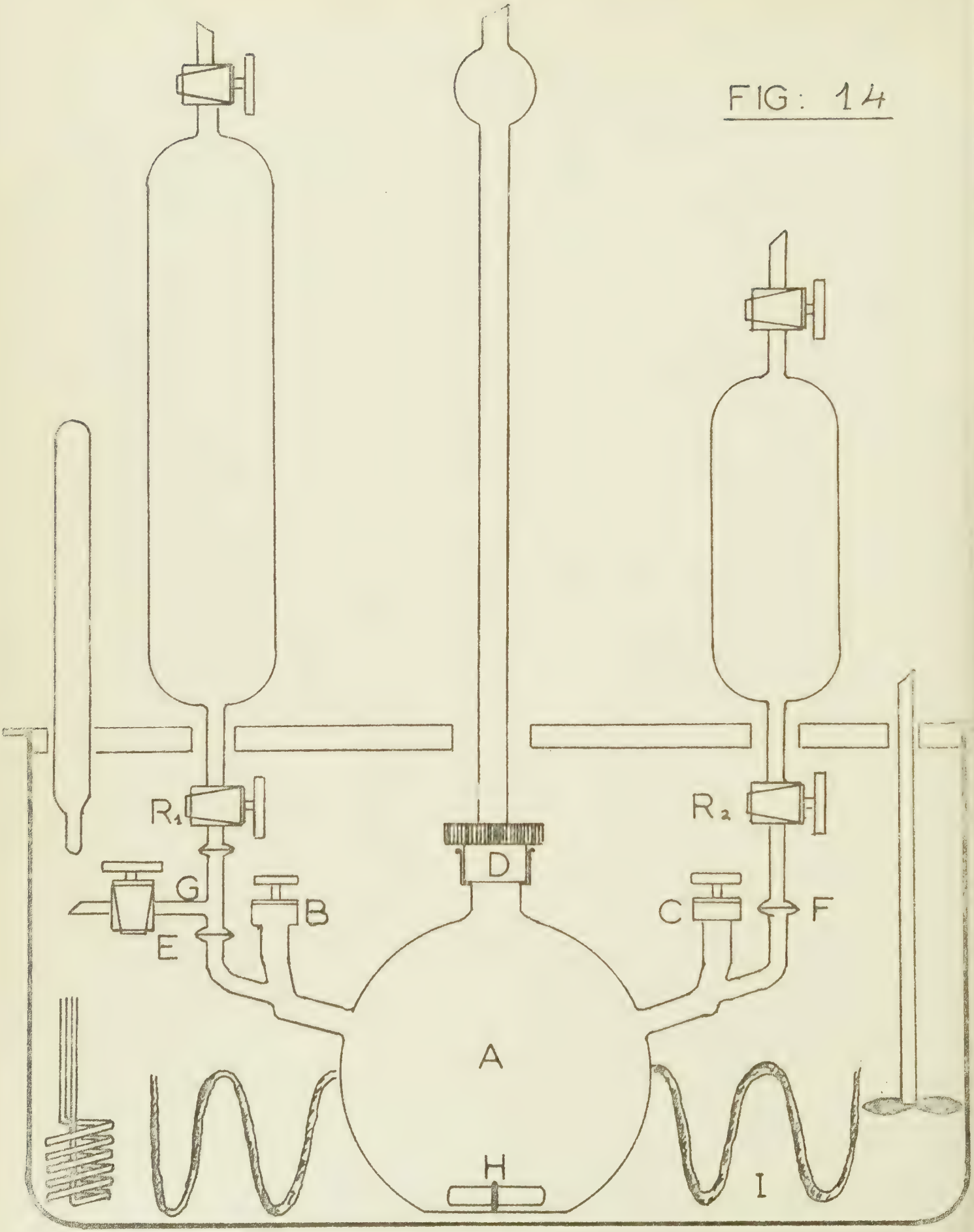
L'agitation est réalisée à l'aide d'un barreau magnétique F, muni de palettes d'acier inoxydable qui améliorent le brassage du milieu. Ce barreau est entraîné par la rotation d'un aimant G placé sous le dilatomètre, et relié à un moteur M par l'intermédiaire de courroies.

La thermostatation doit être réalisée à (1/100° C) près car une variation de (1/10)C gré de la température entraîne un changement de 1 mm du niveau du liquide. Le bain d'huile H est chauffé par une lampe de faible puissance, reliée à un thermomètre Vertex par l'intermédiaire d'un relais électronique. Une faible circulation d'eau à l'intérieur d'un tube de cuivre plongé dans le bac permet d'ajuster plus finement la température. Avec ce système, les écarts observés sont inférieurs à (1/100°)C.

Description d'une expérience

Après avoir purgé le dilatomètre et les tubulures latérales de leur atmosphère résiduelle par une succession de mises sous vide et de remplissage d'argon, on ferme les robinets R_1, R_2 et ouvre les robinets R_4, R_5 de façon à remplir les tubulures. On remplit ensuite l'autoclave avec la solution de phénylacétylène par ouverture de R_1, de façon à amener le niveau jusqu'au milieu du capillaire. La forme conique du couvercle permet une évacuation facile par le capillaire des éventuelles bulles gazeuses. Au bout du temps nécessaire à l'équilibrage de la température, on ajuste le volume de la solution au niveau requis en chassant l'excès de solution vers l'extérieur par le

FIG: 14



robinet R_3. On règle la pression d'argon dans l'appareil à environ 1 atmosphère. On y fait alors arriver la solution de catalyseur, sur laquelle règne une pression supérieure. La quantité ajoutée est repérée par l'élévation du niveau dans le capillaire de mesure. La polymérisation débute instantanément, ce qui entraîne une contraction que l'on suit au cours du temps.

Pour arrêter la réaction, il suffit, l'autoclave étant sous pression, d'ouvrir le robinet R_3 pour que le mélange réactionnel s'écoule à l'extérieur, où il est précipité immédiatement dans du méthanol ammoniacal.

Pour nettoyer le dilatomètre, nous faisons une série de lavages successifs en le remplissant jusqu'en haut du capillaire par aspiration de benzène distillé, expulsion sous pression du solvant souillé, admission d'une nouvelle quantité de solvant propre, etc.... jusqu'à ce que la dernière solution soit absolument incolore, ce qui signifie qu'elle contient moins de 1 mg/l de polyphénylacétylène.

d) description et utilisation du dilatomètre en Pyrex (Figure 14)

Ce dilatomètre est constitué par un récipient de verre Pyrex A, muni latéralement de deux robinets B et C de type Torion; un raccord Torion D permet d'adapter un capillaire au sommet.

Les deux tubulures latérales sont terminées par des rodages sphériques E et F permettant d'y adapter deux récipients munis de robinets et de rodages identiques. Des pinces métalliques maintiennent ces réservoirs en place par pression sur les rodages. L'un contient la solution de catalyseur dans l'éthanol, l'autre la solution de monomère.

Entre le dilatomètre et le récipient contenant la solution de monomère, on intercale un Té muni d'un robinet, ce qui permet de chasser le contenu du récipient vers l'extérieur. Le sommet du capillaire, muni d'une sphère de sécurité destinée à éviter les projections de liquide dans les canalisations d'argon est relié, par l'intermédiaire d'un circuit comprenant un manomètre, à une rampe en relation avec une pompe à palettes, et une arrivée d'argon purifié.

Le Bac I, qui contient de l'eau distillée, est muni du même système de thermostatation que le modèle en acier inoxydable.

Utilisation de ce dilatomètre

Le remplissage de cet appareil s'effectue de la même façon que le précédent : purges, mise sous faible pression pour éviter le dégazage lors de l'arrivée de la solution, B et C étant ouverts, R_1 et R_2 fermés.

- Fermeture de B et C, ouverture de R_1, R_2 pour remplir les tubulures.
- Admission de la solution de monomère, thermostatation, évacuation des bulles par dépressions et surpressions successives, puis mise au zéro.
- Enfin, admission du catalyseur sous une pression supérieure à celle de la solution de monomère.

Lorsque l'expérience est terminée, il est très facile, après ouverture des pinces métalliques, de sortir le dilatomètre du bain, de le vider et de le nettoyer correctement ainsi que le capillaire.

Avantages et inconvénients de ce dispositif

Par suite de la fragilité plus grande de l'ensemble, il ne faut pas que la pression de l'argon dépasse 1 atmosphère.

Généralement on utilise des surpressions allant de 100 à 500 g/cm^2, surveillées constamment à l'aide du manomètre.

Ce système présente les avantages suivants :

- très grande simplicité de conception et prix de revient beaucoup plus bas que le précédent.
- grâce à sa totale transparence, nous pouvons surveiller à tout instant la coloration, les précipitations éventuelles, l'agitation, la propreté des parois interes.

Dans le cas qui nous occupe, il est chimiquement inerte, c'est-à-dire que des réactions secondaires dues aux parois sont improbables. Au contraire on pouvait craindre que le fer de l'appareil précédent ne réduise les ions Rh^{+++}.

2) Polymérisations du phénylacétylène

allure des courbes de polymérisation

Considérons le cas le plus courant, c'est-à-dire une polymérisation du phénylacétylène provoquée par le chlorure de rhodium hydraté, le solvant étant un mélange à volumes égaux de benzène et d'éthanol absolu. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Phénylacétylène : 1/3 (2,89 mole/l)
- Benzène . . . . : 1/3
- Ethanol . . . . : 1/3
- $RhCl_3$ . . . . : 4,44 . 10^{-3} mole/l

T : 30°C

Le graphique qui indique les variations de la concentration en fonction du temps est représenté sur la Figure 15.

Fig. 15 Allure d'une courbe de polymérisation

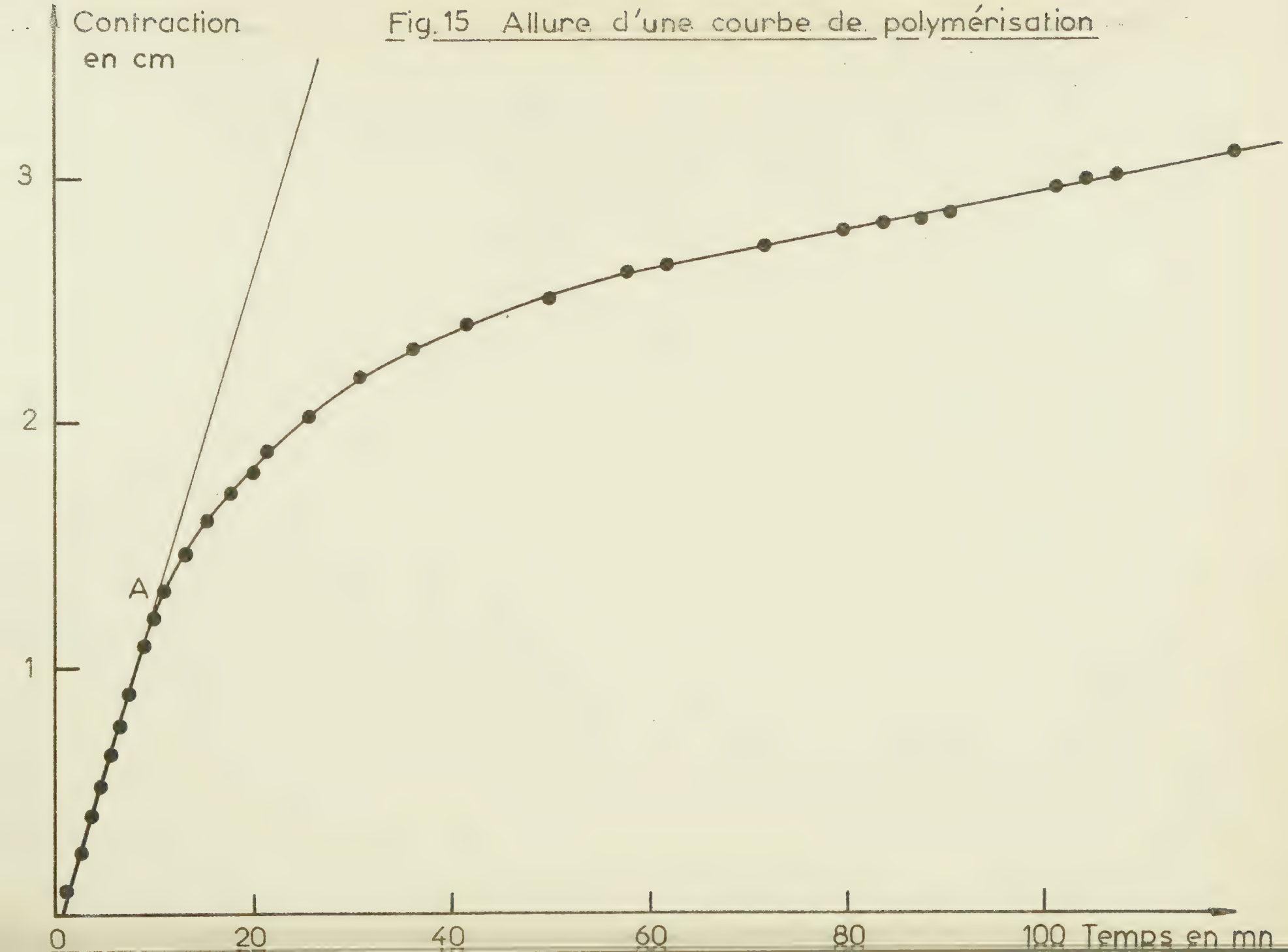
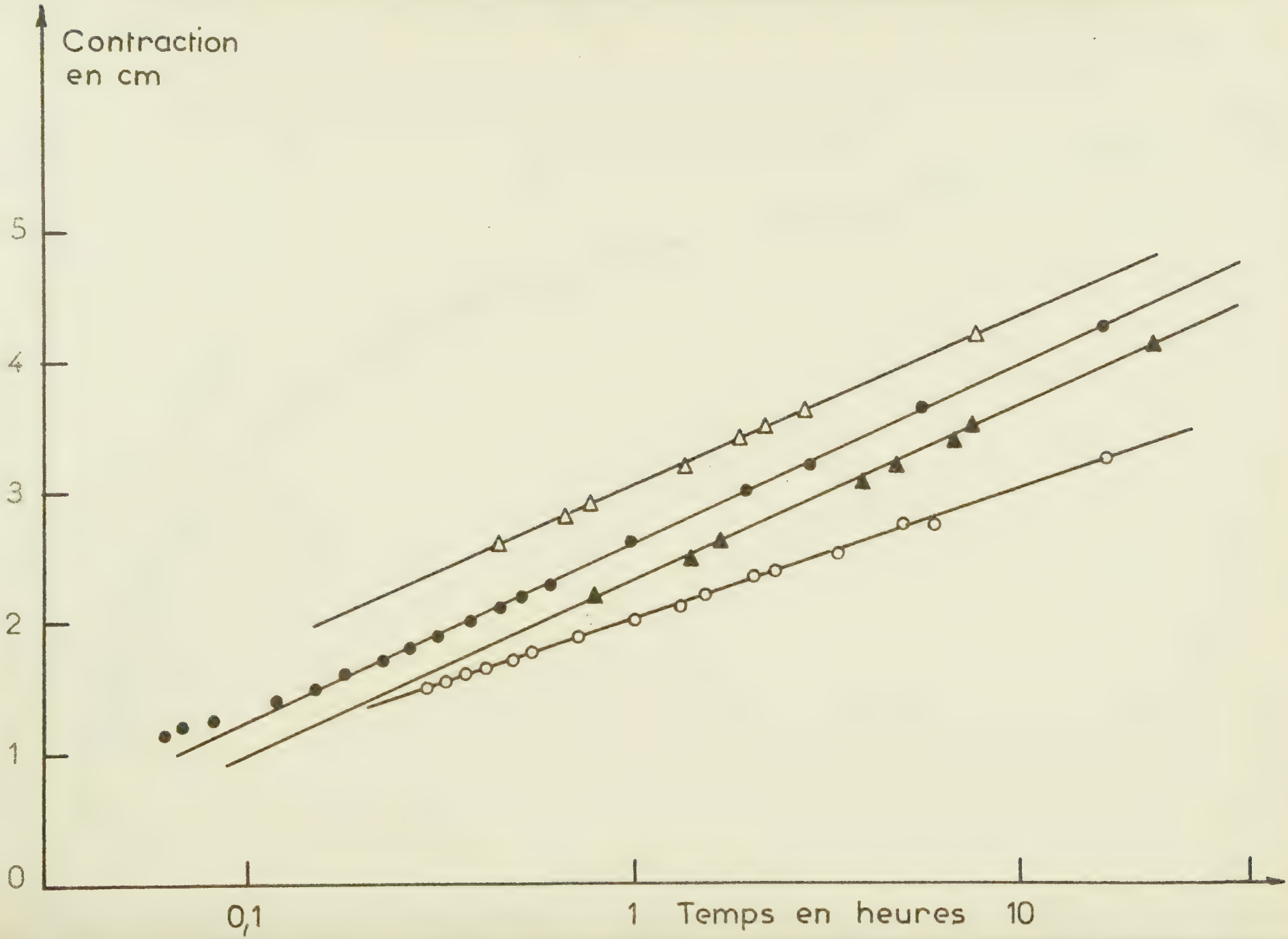


Fig. 16 Variation du degré de conversion en fonction de log. t



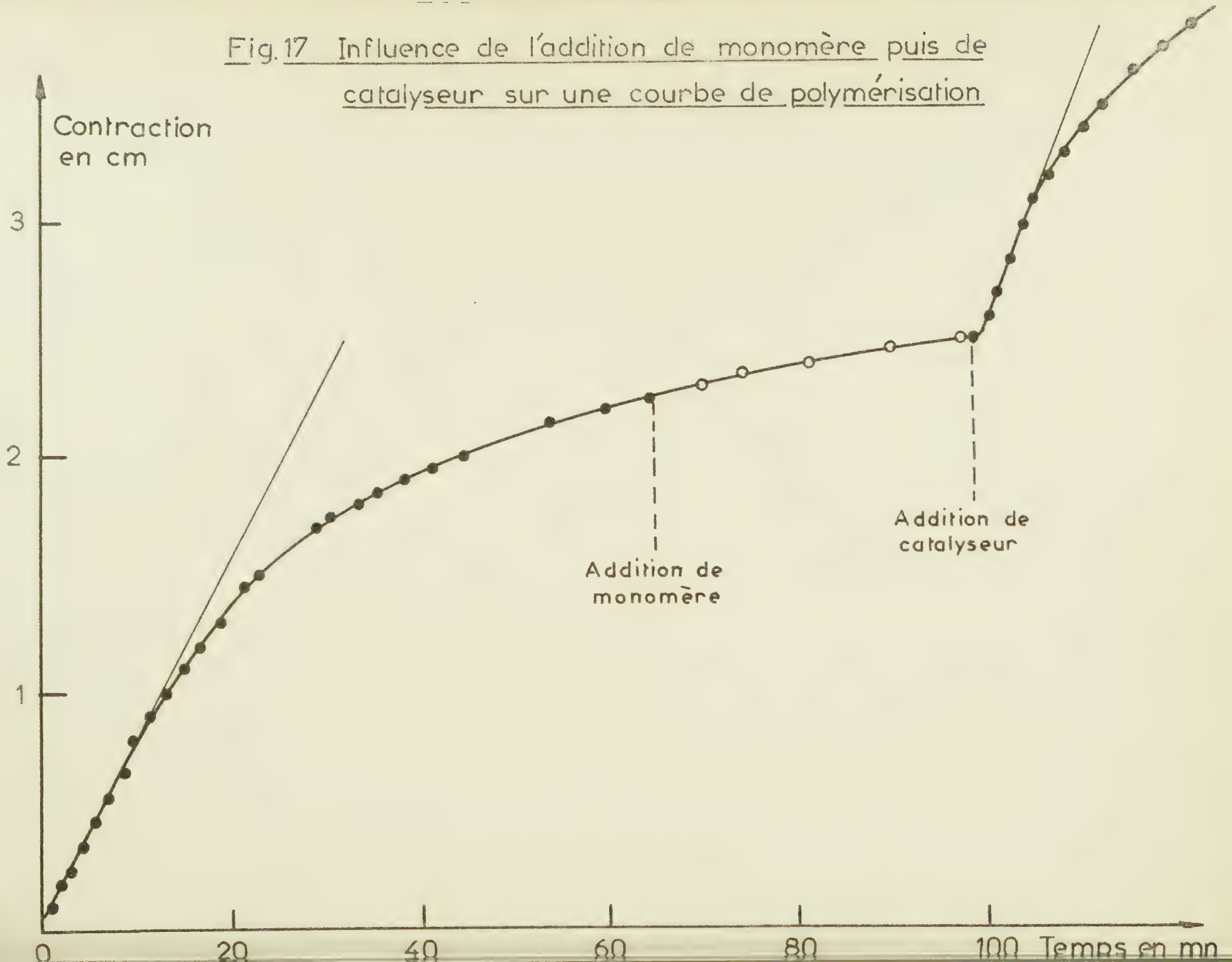
La polymérisation démarre dès l'introduction du catalyseur et l'on observe une contraction très rapide. Il est nécessaire de repérer le niveau toutes les trente secondes pour avoir une précision suffisante. Pendant cette phase initiale (OA), la vitesse de réaction reste constante.

Mais au bout d'une dizaine de minutes environ, elle diminue. Il suffit alors de pointer à des intervalles d'une, puis de cinq minutes. La vitesse continue à décroître régulièrement pendant des heures et même des jours. Pour un de nos essais, la vitesse de polymérisation après deux mois était devenue extrêmement lente, sans s'annuler tout à fait. Toutes les courbes de polymérisation du phénylacétylène par les sels de rhodium ont la même allure générale. Suivant la température, le solvant utilisé, l'anion du promoteur, la vitesse varie et le temps au bout duquel la droite initiale s'incurve est plus ou moins long, mais la forme est toujours semblable.

Si on porte sur un diagramme les degrés de conversion en fonction du logarithme du temps, ils se placent sur une droite, à l'exception de ceux qui correspondent aux 10 premières minutes. C'est là un caractère particulier à ce type de polymérisations. La Figure 16 illustre cette caractéristique dans le cas de 4 expériences différentes.

L'allure des courbes représentant la conversion en fonction du temps est tout à fait différente de ce que l'on obtient dans le cas de la polymérisation du butadiène par les sels de rhodium en émulsion. En effet, les premières publications sur ce sujet [14] mentionnent déjà que, même aux degrés de conversion élevés, la vitesse est une fonction linéaire du temps. Le palier horizontal commence seulement lorsque tout le monomère est consommé.

Fig. 17 Influence de l'addition de monomère puis de catalyseur sur une courbe de polymérisation



Les auteurs [15] précisent également que le promoteur reste actif, car l'addition du butadiène à l'émulsion après filtration du polymère qui s'est formé précédemment entraîne une nouvelle polymérisation. La vitesse est légèrement inférieure, ce qui n'est imputable qu'à l'entraînement d'une partie du promoteur par le précipité.

Nous avons vu qu début de ce paragraphe que la polymérisation du phénylacétylène par le même promoteur, voit sa vitesse, d'abord rapide, décroître notablement, sans jamais s'annuler. Ceci peut s'expliquer par la création instantanée de sites actifs, puis par un blocage partiel du catalyseur.

Deux expériences nous ont permis aisément de vérifier cette perte d'activité du promoteur.

Une polymérisation suivie par dilatométrie a été effectuée dans les conditions ordinaires. Au bout d'une heure lorsque la vitesse a déjà beaucoup diminué, on ajoute 10,6 cm^3 de monomère après en avoir chassé une quantité équivalente du mélange réactionnel. Nous voyons sur le diagramme N° 17 que la polymérisation se poursuit avec exactement la même vitesse qu'avant cette addition. On ne note aucun point anguleux sur la courbe.

Au bout d'une heure, on ajoute encore $4,44 \cdot 10^{-3}$ mole/l de chlorure de rhodium. La vitesse de polymérisation augmente immédiatement. En tenant compte des corrections nécessaires (quantités de monomère, etc....), on voit qu'elle est du même ordre que la vitesse initiale.

N°	Monomère (m/l)	Catalyseur (m/l)	Vitesse (m/l/s)
1	2,89	$4,44 \cdot 10^{-3}$	$11,1 \cdot 10^{-5}$
2	4,21	$4,44 \cdot 10^{-3}$ + $4,44 \cdot 10^{-3}$	$16,6 \cdot 10^{-5}$

Tableau 3

La quantité de monomère, dans l'expérience 2, est calculée de la façon suivante : la quantité au départ est 20 cm^3 = 2,89 m/l . Nous en ajoutons 10,6 cm^3, mais pour cela il faut chasser 20 cm^3 de mélange total, soit 3,5 cm^3 de phénylacétylène. Il faut aussi retirer 0,24 m/l correspondant à la quantité de monomère qui s'est déjà polymérisé.

Comme la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration en monomère, pour une concentration égale à celle de l'expérience 2, la vitesse de 1 serait : $\frac{11,1.10^{-5}.4,21}{2,89}$ = 16,1 m/l/s.

L'ancien promoteur était donc devenu presque inactif. Probablement, une réaction avec le polymère, le solvant ou le monomère lui a fait perdre la plus grande partie de son activité.

II - Polymérisationspar le chlorure de rhodium en milieu benzène-éthanol

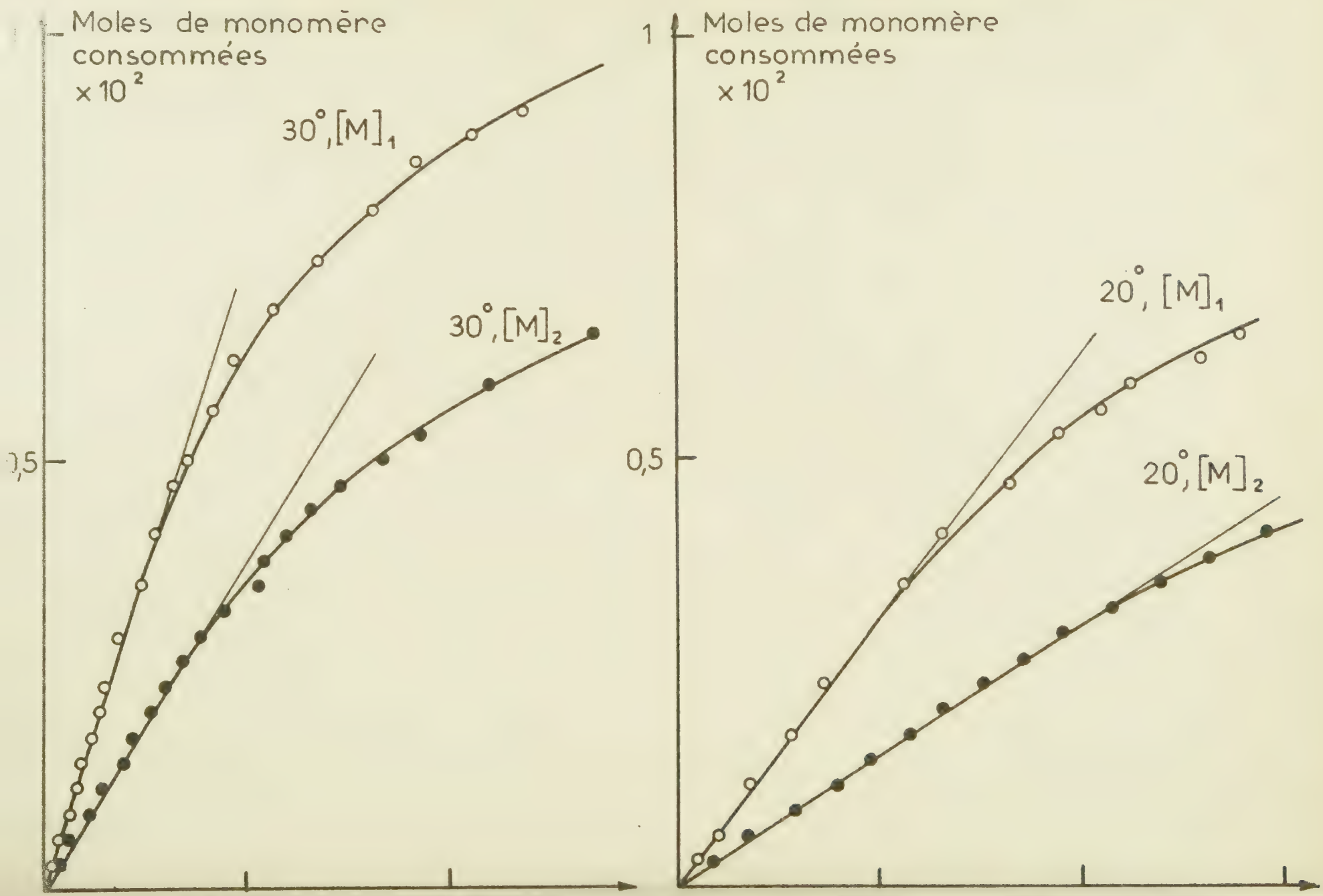
Nous avons effectué une série de polymérisations, en faisant varier les concentrations en monomère et en catalyseur ainsi que la température. La valeur de la pente de la courbe de polymérisation , au départ,permet d'établir l'ordre de la réaction par rapport aux concentrations précédentes, et les constantes de vitesse.

1) Ordre de la réaction par rapport au monomère

Nous avons fait varier la concentration en monomère dans le mélange initial en introduisant 10 cm^3 au lieu de 20 cm^3 de phénylacétylène.

Fig. 18 Variation de la vitesse en fonction de la concentration en monomère

$[M]_1 = 2\,[M]_2$



Le volume est complété par une addition égale de benzène. Il a une polarité voisine de celle du monomère et un pouvoir solvant équivalent. C'est ainsi que les conditions expérimentales sont le moins perturbées.

Le graphique 18 représente les courbes dilatométriques correspondant à deux concentrations en monomère ($[M]_1 = 2\ [M]_2 = 2,89$ m/l) dans les conditions suivantes :

- à 30° C
- à 20° C

Pour ces 4 expériences, la concentration en promoteur était de $4,44 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Si l'on considère les deux couples de courbes, on voit qu'à une concentration double en monomère correspond une vitesse initiale elle aussi doublée.

Par ailleurs, ces polymérisations ont été répétées dans les mêmes conditions, mais avec une concentration en catalyseur de $2,22 \cdot 10^{-3}$ mole/l, puis de $8,88 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Les vitesses observées étaient également proportionelles à la quantité de monomère.

La vitesse de polymérisation est donc d'ordre 1 par rapport au monomère.

Soit [M] la concentration de celui-ci. On peut écrire :

$$-\frac{d[M]}{dt} = K_1\ [M] \qquad (1)$$

2) <u>Ordre de la réaction par rapport au catalyseur</u>

Le volume de la solution de catalyseur introduit , est mesurée par l'élévation du niveau du liquide dans le capillaire, qui sert alors de burette. La solution-mère étant à 26,6 g par litre, on calcule facilement sa concentration dans le contenu de l'autoclave.

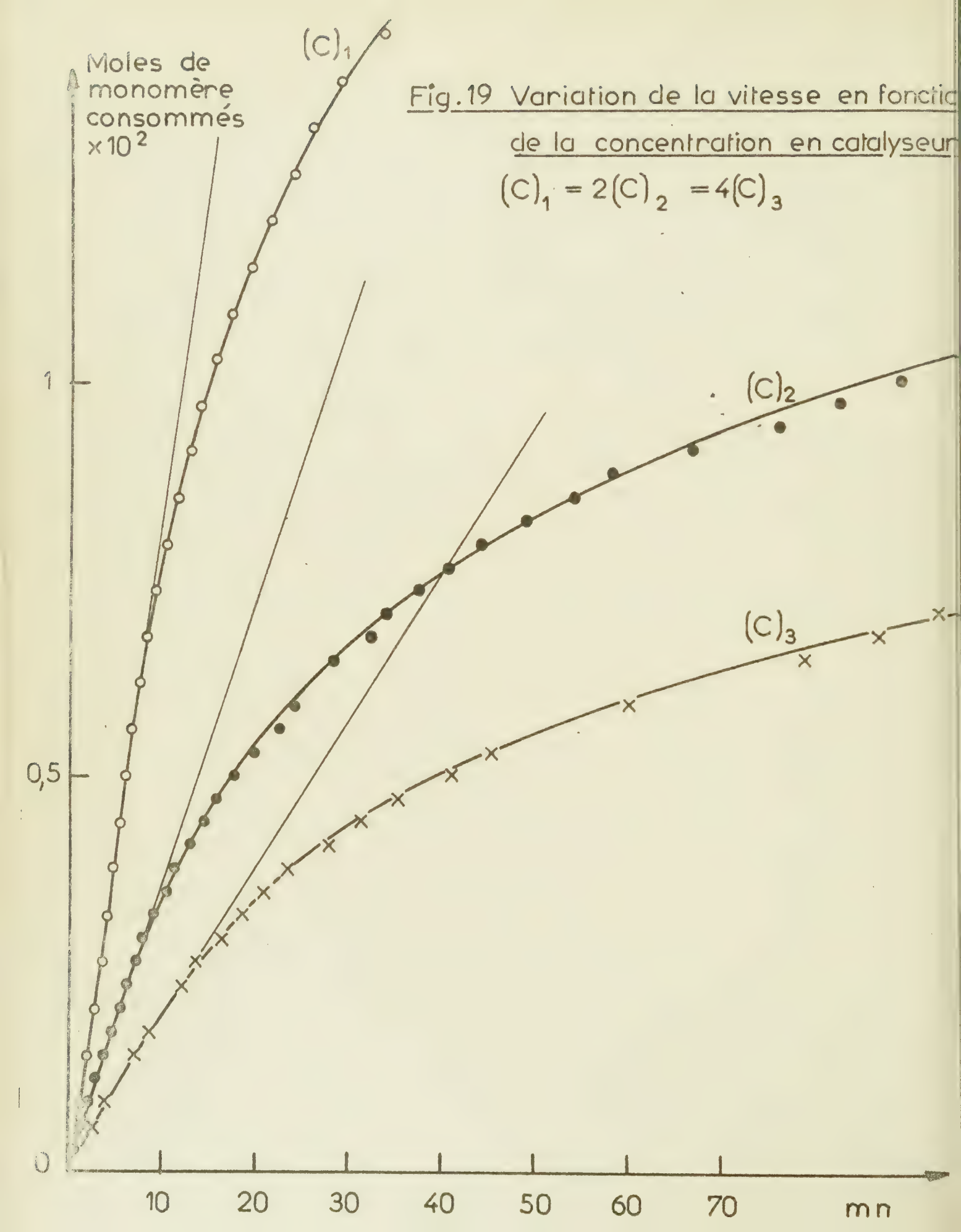


Fig. 19 Variation de la vitesse en fonctio
de la concentration en catalyseur
$(C)_1 = 2(C)_2 = 4(C)_3$

C'est la concentration pratiquement maximale, la dissolution du sel métallique est en effet déjà extrêmement lente dans ces conditions. Si on désire une quantité de promoteur plus élevée dans le dilatomètre, le volume de sa solution introduit dans l'autoclave représente celui de 2 ou 3 longueurs de capillaire.

Pour cela, après l'addition d'un premier volume, il suffit de faire redescendre le niveau dans le capillaire jusqu'à la base de celui-ci en chassant un volume égal par le robinet R, puis d'introduire à nouveau du promoteur. Nous effectuons ensuite les corrections nécessaires.

Il est nécessaire d'effectuer ces opérations en moins d'une minute si l'on veut que l'instant initial soit suffisamment bien défini, lorsque l'on observe la polymérisation au cours des premières minutes.

Les courbes de la Figure 19 se rapportent à trois polymérisations effectuées dans les mêmes conditions de température (30°C) et de concentration en monomère (2,89 mole/l) mais avec des concentrations différentes en promoteur. Si [C] représente cette concentration, $[C]_1 = 2[C]_2 = 4[C]_3 = 8,88 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Nous voyons que la pente de $[C]_1$ est double de la pente de $[C]_2$, elle-même double de $[C]_3$.

Les mêmes expériences ont été faites avec une concentration en monomère de 1,45 mole/l, et les résultats sont les mêmes.

On écrira donc :

$$-\frac{d[M]}{dt} = K_2 [C] \qquad (2)$$

En rapprochant les équations 1 et 2, nous obtenons la relation :

$$-\frac{d[M]}{dt} = K\,[M]\,.\,[C] \qquad (3)$$

Nous avons effectué d'autres polymérisations avec les mêmes valeurs des paramètres variables, mais avec d'autres solvants et avec le nitrate de rhodium comme promoteur. Les conclusions sont identiques aux précédentes.

Dans le cas des polymérisations du butadiène en émulsion, les auteurs donnent des résultats différents. Alors que des chercheurs de Prague [60] émettant l'hypothèse que le taux de polymérisation $R_p = k\,[Rh^+].[M]$, où $[Rh^+]$ est la concentration en centres actifs, l'équipe de l'Institut Français du Pétrole [51] constate que si le rendement est proportionnel à la concentration en prometeur, il est d'ordre 0 par rapport à la concentration en monomère. Ce fait ressort d'une série d'expériences dans lesquelles le butane est dilué par du butane, les vitesses sont les mêmes qu'avec le butadiène pur.

3) Influence de la température sur la vitesse de polymérisation

a) calcul de l'énergie d'activation

On donne ce nom à $R\,\frac{d\,\mathrm{Log}\,V}{d\,\frac{1}{T}}$. Cette grandeur n'a de signification simple que si V se rapporte à une réaction élémentaire, sinon, ce n'est que par abus de langage qu'on la qualifie ainsi.

Dans la relation 3, K est fonction de la température. Si la réaction de propagation est une réaction élémentaire, celle-ci est de la forme : $K = k\,e^{-\frac{\Delta U}{RT}}$.

ΔU : énergie d'activation de la réaction
T : température (en degrés Kelvin)
R : constante de Boltzmann

Nous avons calculé les vitesses initiales de polymérisations effectuées, toutes choses égales par ailleurs, à 4 températures différentes :

La concentration en catalyseur est : $4,44 \cdot 10^{-3}$ mole/l, et la concentration en monomère : 2,89 mole/l.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 4.

N°	T en °C	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$V \cdot 10^5$ (m/l/s)
1	20	3,415	4,34
2	25	3,356	8,2
3	30	3,3	10,8
4	40	3,195	23,6

Tableau 4

Comme nous l'avons mentionné plus haut, si on se trouvait devant un ensemble de réactions élémentaires de même ordre, on aurait :

$$- \frac{dM}{dt} = \sum_i (\alpha_i k_i e^{-\frac{\Delta U_i}{RT}}) [M] \cdot [C]$$

les α_i représentant les poids respectifs des réactions élémentaires.

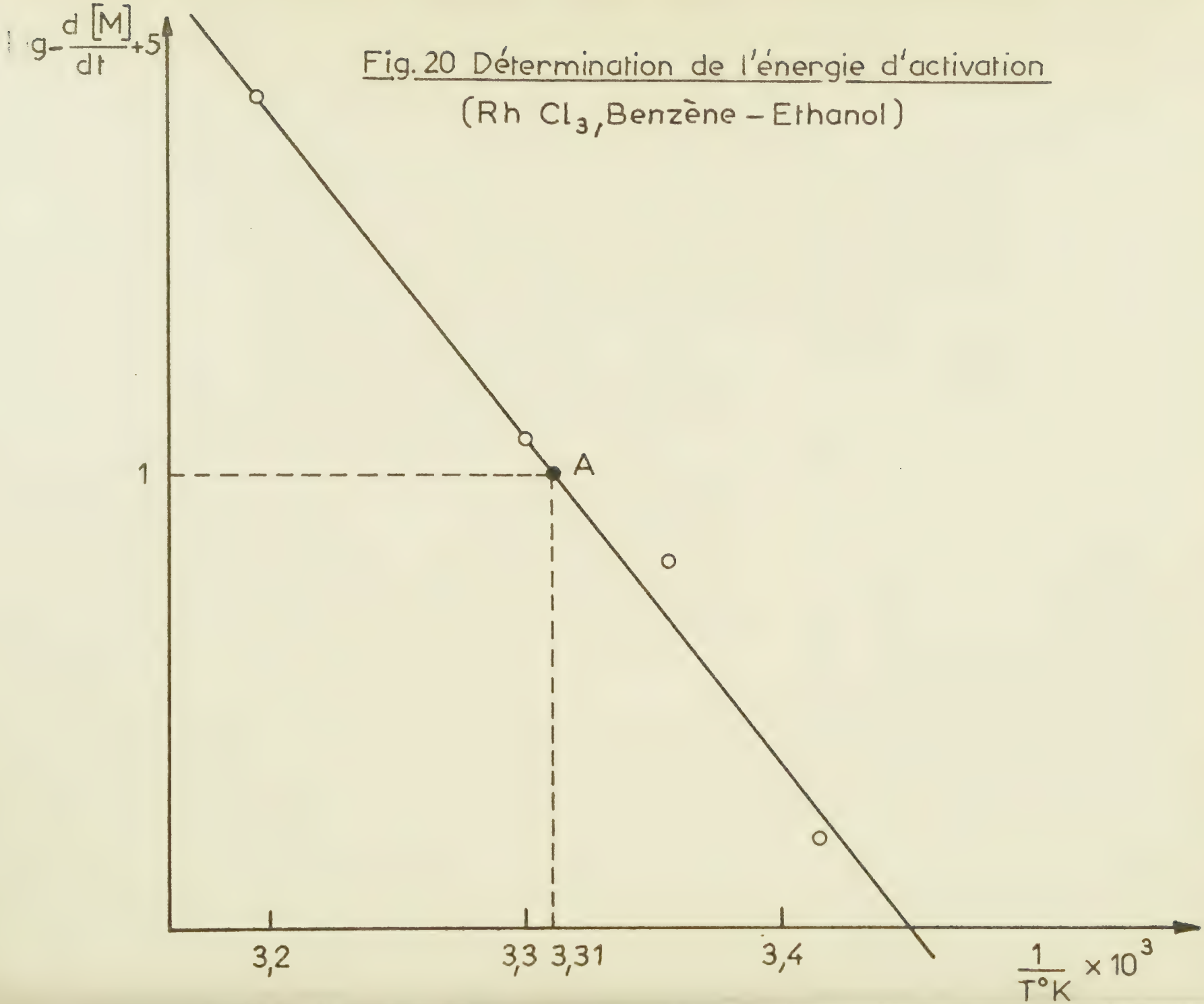


Fig. 20 Détermination de l'énergie d'activation
(Rh Cl3, Benzène – Ethanol)
log - d[M]/dt + 5
1
A
3,2
3,3
3,31
3,4
1/T°K × 10^3

Si la réaction est unique, on a la relation :

$$- \frac{d[M]}{dt} = k\, e^{-\frac{\Delta U}{RT}} [M]\cdot[C] \qquad (4)$$

ou en prenant les logarithmes :

$$\log \left(- \frac{d[M]}{dt} \right) = - \frac{\Delta U}{RT} \log e + c^{te}$$

Si l'on porte sur un graphique le logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température absolue, on doit obtenir une droite, de pente : $- \frac{\Delta U}{R} \log e$.

La Figure 20 représente en effet une droite de pente - 3270.

$$- \frac{\Delta U}{R} \log e = - 3270$$

$$\Delta U = 3270 \,.\, \frac{R}{\log e} = 3270 \,.\, 4{,}57 = 14{,}950 \text{ cal/mole}$$

$$\boxed{\Delta U = 15 \text{ kcal/mole}}$$

b) <u>détermination de la constante de vitesse k</u>

k peut être calculé par deux méthodes différentes. On peut faire la moyenne des k obtenus à chaque température d'après l'équation :

$$\log k = \log K + \frac{\Delta U}{4{,}57} \,.\, \frac{1}{T}$$

avec $K = - \frac{V}{[M] \,.\, [C]}$ et $\Delta U = 15$ kcal/mole

On peut également l'obtenir d'après la courbe précédente, en choisissant un point déterminé dont on relève les coordonnées.

1ère. méthode : Les valeurs de k à chaque température sont calculées dans le Tableau suivant.

$$[M] \cdot [C] = 12,8 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^2/l^2$$

La pente étant égale à : 3270, $\frac{\Delta U}{RT} \log e = 3,27 \cdot \frac{1}{T}$

N°	$K = \frac{V}{[M] \cdot [C]}$	$\frac{\Delta U}{RT} \log e$	k
1	$3,39 \cdot 10^{-3}$	11,2	$5,37 \cdot 10^{8}$
2	$6,40 \cdot 10^{-3}$	10,96	$5,84 \cdot 10^{8}$
3	$8,44 \cdot 10^{-3}$	10,8	$5,32 \cdot 10^{8}$
4	$1,85 \cdot 10^{-2}$	10,45	$5,21 \cdot 10^{8}$

Tableau 5

La valeur moyenne est : $k = 5,4 \cdot 10^{8}$ $l.mole^{-1} \cdot S^{-1}$

2è. méthode : Nous nous plaçons sur la courbe au point A. L'ordonnée de ce point nous donne log V = - 4. Son abscisse est : $\frac{1}{T} = 3,31 \cdot 10^{-3}$

L'équation 4) s'écrit : $\log k = \log V - \log [M] \cdot [C] - \frac{\Delta U}{RT}$

soit : $\log k = -4 + 1,893 + 3,31 \cdot 3,27 = 8,713$

$$k = 5,2 \cdot 10^{8} \, l.mole^{-1} \, s^{-1}$$

Il y a donc une bonne concordance entre les deux méthodes.

Le fait que la valeur de K reste sensiblement constante est en faveur de l'hypothèse que les vitesses observées sont bien celles d'une réaction élémentaire.

III - Polymérisations par le chlorure de rhodium en milieu de diméthylformamide

Le chlorure de rhodium,soluble dans le diméthylformamide, provoque également la polymérisation du phénylacétylène dans ce milieu. Les fractions du polymère de faibles masses moléculaires ne précipitent pas dans ce solvant, si bien qu'au moins au début, la polymérisation a lieu en milieu homogène, ce qui en permet l'étude par dilatométrie.

Le mode opératoire est le même que pour les autres réactions. On remplit le dilatomètre avec 1/3 de phénylacétylène pour 2/3 de diméthylformamide distillé, puis on introduit le catalyseur sous forme d'une solution à 28 g/l dans le même solvant. Le chlorure de rhodium est stable dans ces conditions,en particulier le diméthylformamide ne le réduit pas.

Influence de la température sur la vitesse de polymérisation

Nous constatons tout d'abord qu'aux températures des expériences, la vitesse initiale est beaucoup plus faible dans ce milieu que dans le mélange de benzène et d'alcool.

D'autre part, la vitesse croît beaucoup plus en fonc-

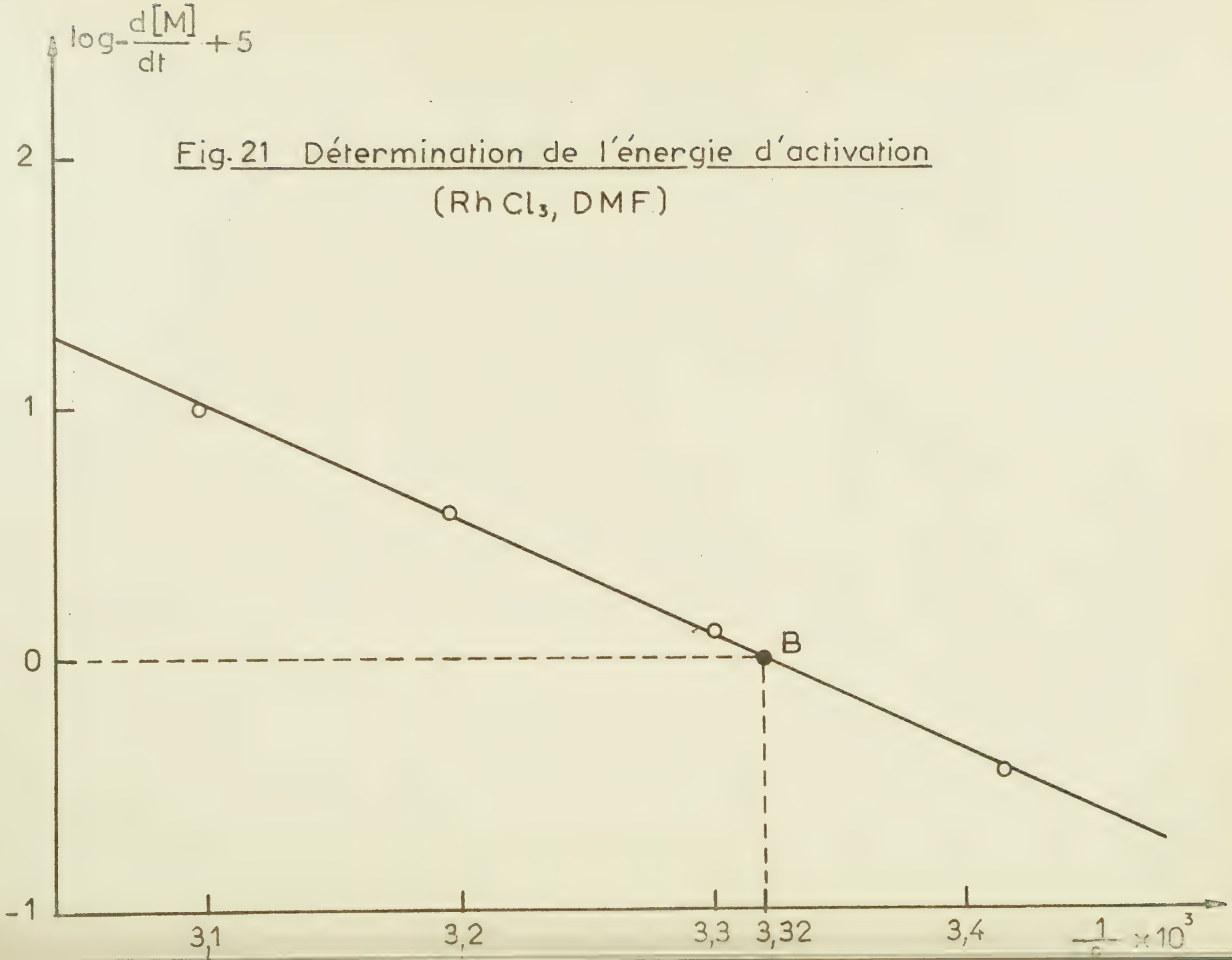


Fig. 21 Détermination de l'énergie d'activation

($RhCl_3$, DMF)

tion de la température que dans le cas précédent. Nous allons en effet vérifier qu'il lui correspond une énergie d'activation supérieure.

a) calcul de l'énergie d'activation

Le Tableau 6 présente les résultats d'expériences pour lesquelles [M] = 2,91 m/l et [C] = 4,31 . 10^{-3} mole/l.

T°C	$\frac{1}{T}$	V.10^5	log V + 5
20	0,03415	0,356	- 0,449
30	0,33	1,034	0,1105
40	0,3195	3,89	0,59
50	0,3096	10	1

Tableau 6

Les points représentatifs de la fonction log V = f ($\frac{1}{T}$) se placent sur une droite de pente : 4550 (voir Figure 21). Il est facile d'en déduire la valeur de l'énergie d'activation :

$$\Delta U = 4,57 \cdot 4550 = 20\ 800 \text{ cal/mole}$$

$$\boxed{\Delta U = 20,8 \text{ Kcal/mole}}$$

Nous voyons que pour un même promoteur, le solvant influe beaucoup sur l'énergie d'activation. Elle est bien plus élevée en milieu de diméthylformamide que dans le mélange de benzène et d'éthanol, ce qui peut s'expliquer par une solvatation plus forte du promoteur.

b) calcul de k

Pour $[M].[C] = 12,54 \cdot 10^{-3}$ mole^2/l^2, nous indiquons ci-dessous les valeurs de k à différentes températures :

T°C	$K_p \cdot 10^4$	$k \cdot 10^{11}$
20	2,84	9,86
30	8,25	8,82
40	31	10,08
50	79,8	9,83

Tableau 7

La valeur moyenne est : $k = 9,6 \cdot 10^{11}$ l.mole^{-1} . s^{-1}

Nous pouvons vérifier en portant dans l'équation : $\text{Log } V = \log k - \frac{\Delta U}{RT} \log e + \log [M].[C]$, les valeurs numériques fournies par la courbe $\log V = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Au point B, $\log V = + 5$

$\frac{1}{T} = 3,32 \cdot 10^{-3}$

$\log k = 12,022$

$k = 10,5 \cdot 10^{11}$, ce qui est à 10 % près, en accord avec le calcul précédent.

Comme nous l'avons déjà mentionné page 45 , le fait que les valeurs trouvées pour K soient à peu près indépendantes

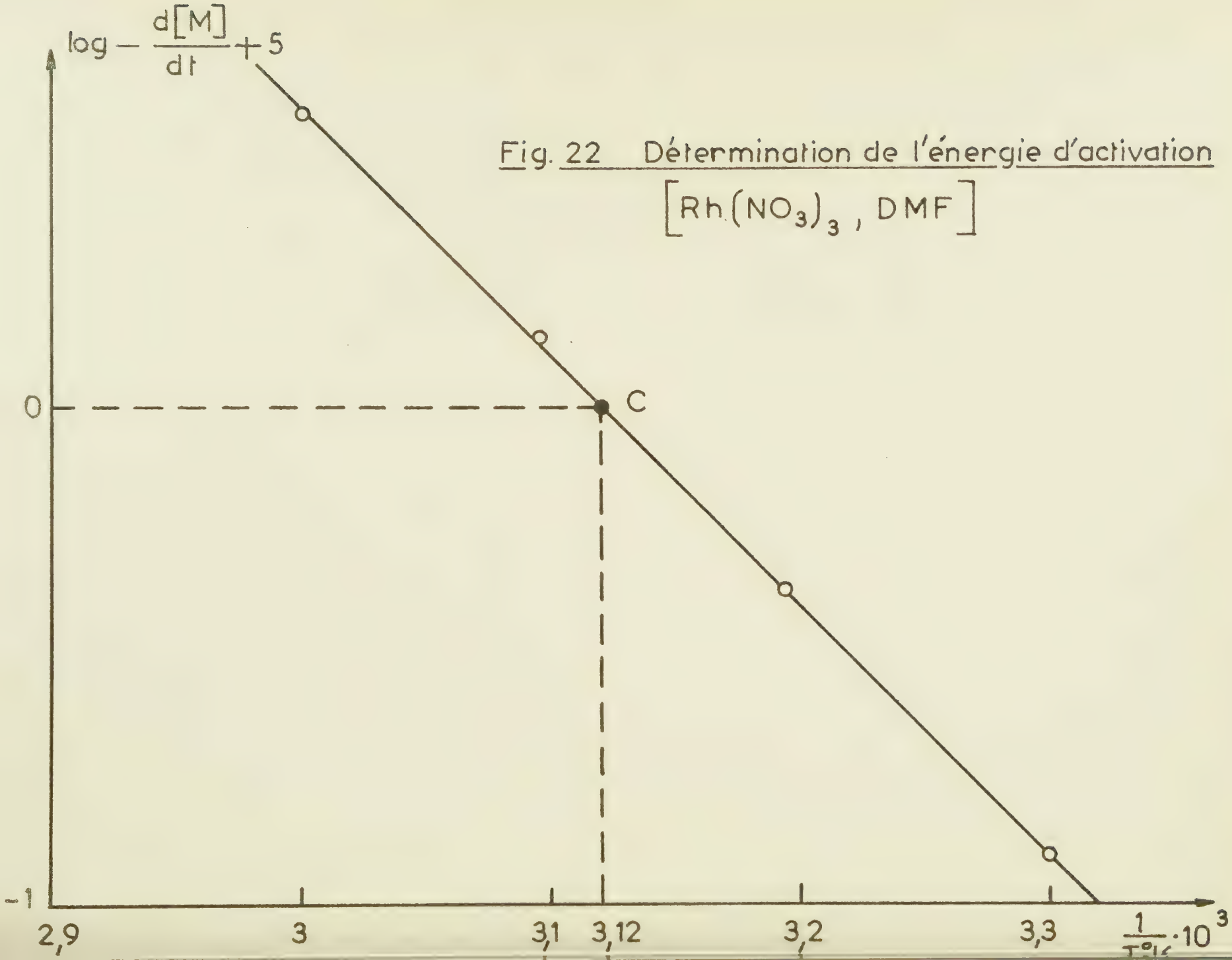


Fig. 22 Détermination de l'énergie d'activation

$[Rh(NO_3)_3, DMF]$

de T suggère que V se rapporte ici encore à une réaction élémentaire.

IV - Polymérisations par le nitrate de rhodium en milieu de diméthylformamide

Nous avons également découvert que le nitrate de rhodium provoque la polymérisation du phénylacétylène en milieu de diméthylformamide, dans lequel il est soluble.

Il nous a paru intéressant d'effectuer les mêmes expériences que dans le cas du chlorure, et de comparer les vitesses et les données cinétiques. C'est un moyen de se rendre compte de l'importance du rôle joué par l'anion du promoteur.

On constate que les vitesses, à égalité de température, sont beaucoup plus faibles (environ 10 fois) lorsque l'on utilise le nitrate comme promoteur.

Influence de la température

Les vitesses de polymérisation étant faibles, nous avons dû travailler à des températures plus élevées pour avoir une précision suffisante.

Les concentrations en monomère : 2,91 mole/l et en promoteur : $4,31 \cdot 10^{-3}$ mole/l sont les mêmes que dans le cas du chlorure de rhodium.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 8.

a) calcul de l'énergie d'activation

Les points représentatifs de la fonction $\log V = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se placent sur une droite de pente 4900 (Figure 22).

L'énergie d'activation correspondante est :

$$\Delta U = 4,57 \cdot 4900 = 22\ 400 \text{ cal/mole}$$

$$\boxed{\Delta U = 22,4 \text{ kcal/mole}}$$

Nous voyons donc que pour le même solvant, elle est très voisine de celle que l'on a calculée pour le chlorure de rhodium.

Les variations de la température ont donc une influence semblable quel que soit l'anion, mais au contraire l'énergie d'activation dépend énormément du solvant.

L'énergie d'activation calculée dans le cas des polymérisations en émulsion du butadiène par le chlorure de rhodium [13], a une valeur de 16,4 kcal/mole.

b) calcul de la constante de vitesse k

T°	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$V \cdot 10^5$	$K_p \cdot 10^4$	$k \cdot 10^{-12}$
30	0,33	0,1278	1,019	2,032
40	0,3195	0,433	3,455	1,99
50	0,3096	1,401	11,18	2,16
60	0,300	3,82	30,48	1,917

Tableau 8

Ici encore k est à peu près constant en fonction de la température. La moyenne des valeurs de k calculées est la suivante :

$$k = 2,02 \cdot 10^{12} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous vérifions cette valeur en nous plaçant au point C de la courbe $\log V = f(\frac{1}{T})$

En ce point : $\log V = -5$

$$\frac{1}{T} = 3,12 \cdot 10^{-3}$$

$$\log k = -5+1,902+4,933.3,12 = 12,292$$

$$k = 1,96 \cdot 10^{12}\ l.mole^{-1} \cdot s^{-1}$$

V - Etude des variations de la vitesse en fonction de la polarité du milieu

La comparaison des vitesses de polymérisation du phényl-acétylène lorsque le promoteur est le chlorure de rhodium, d'une part en solution dans des mélanges de benzène et d'éthanol, et d'autre part dans le diméthylformamide, montre l'importance de l'influence du milieu.

Nous avons recherché, si ce dernier n'agissait pas simplement par sa constante diélectrique.

Pour faire varier ce facteur de façon continue, nous avons eu recours à trois procédés :

1) nous avons fait varier les proportions respectives du benzène et de l'éthanol dans le mélange.

2) nous avons remplacé l'éthanol par d'autres alcools de constantes diélectriques différentes, tous mélangés à des volumes égaux de benzène.

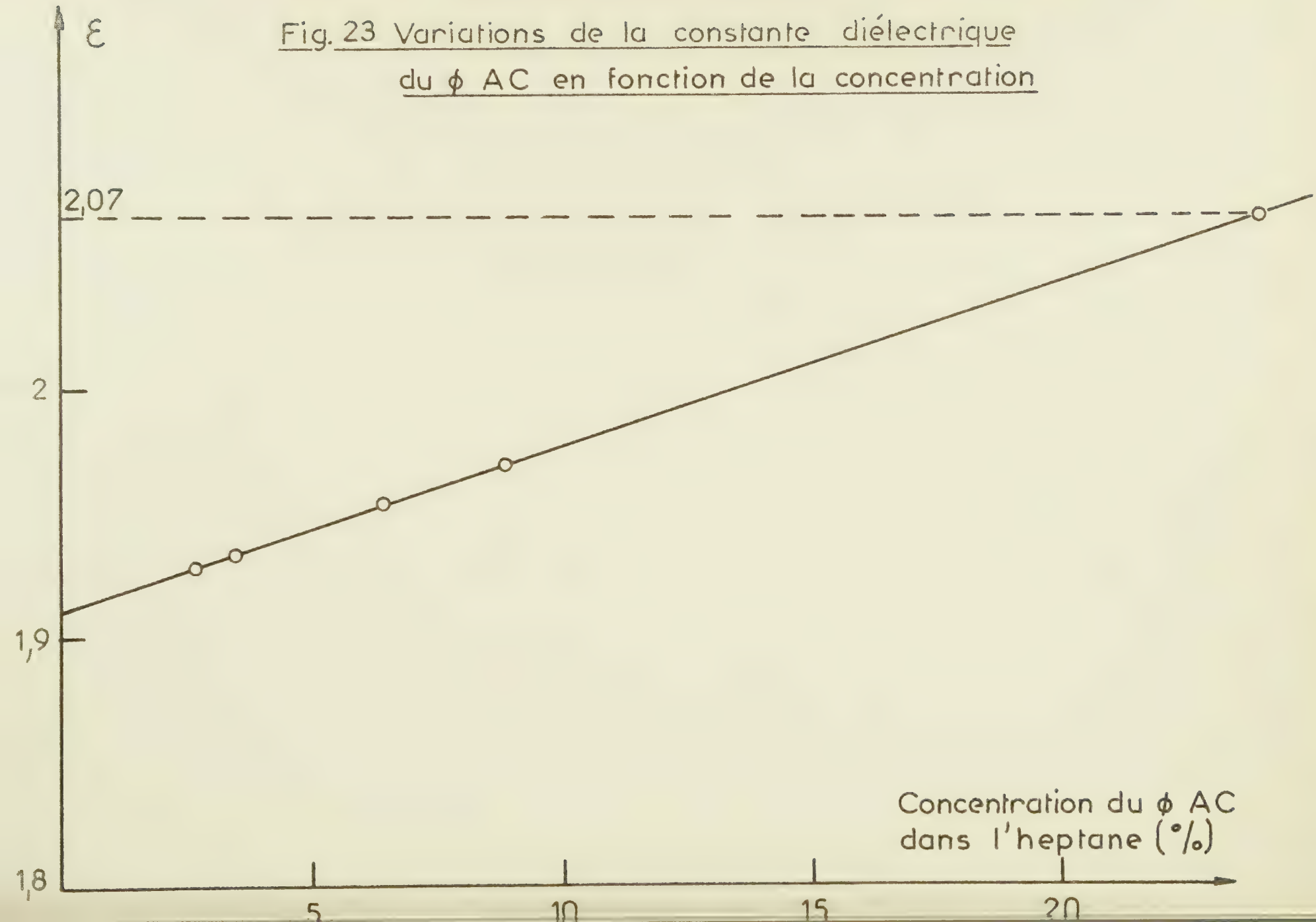


Fig. 23 Variations de la constante diélectrique du ϕ AC en fonction de la concentration

3) nous avons également utilisé des solvants de nature chimique tout à fait différente : diméthylsulfoxyde, diméthylformamide.

Comme auparavant, les polymérisations ont été suivies par dilatométrie. Nous avons toujours gardé le rapport en volumes:

- phénylacétylène : 1/3
- solvant . . . . : 2/3

Le catalyseur a également été mis en solution dans le même solvant que le monomère.

Les constantes diélectriques globales des mélanges ont été calculées en prenant la moyenne pondérée en volumes des constantes partielles des constituants respectifs.

Les constantes diélectriques des solvants purs sont les suivantes:

Solvant	ε	Solvant	ε
Benzène	2,29	DMSO	48,9
Ethanol	24,3	DMF	36,7
Isopropanol	18,3		
Butanol	17,1		
Méthanol	32,6		

Tableau 9

La Figure 23 montre les variations de la constante diélectrique du phénylacétylène avec la concentration, suivant les données fournies par la littérature [61].

Aux concentrations que nous utilisons, l'on peut admettre $\varepsilon = 2,07$.

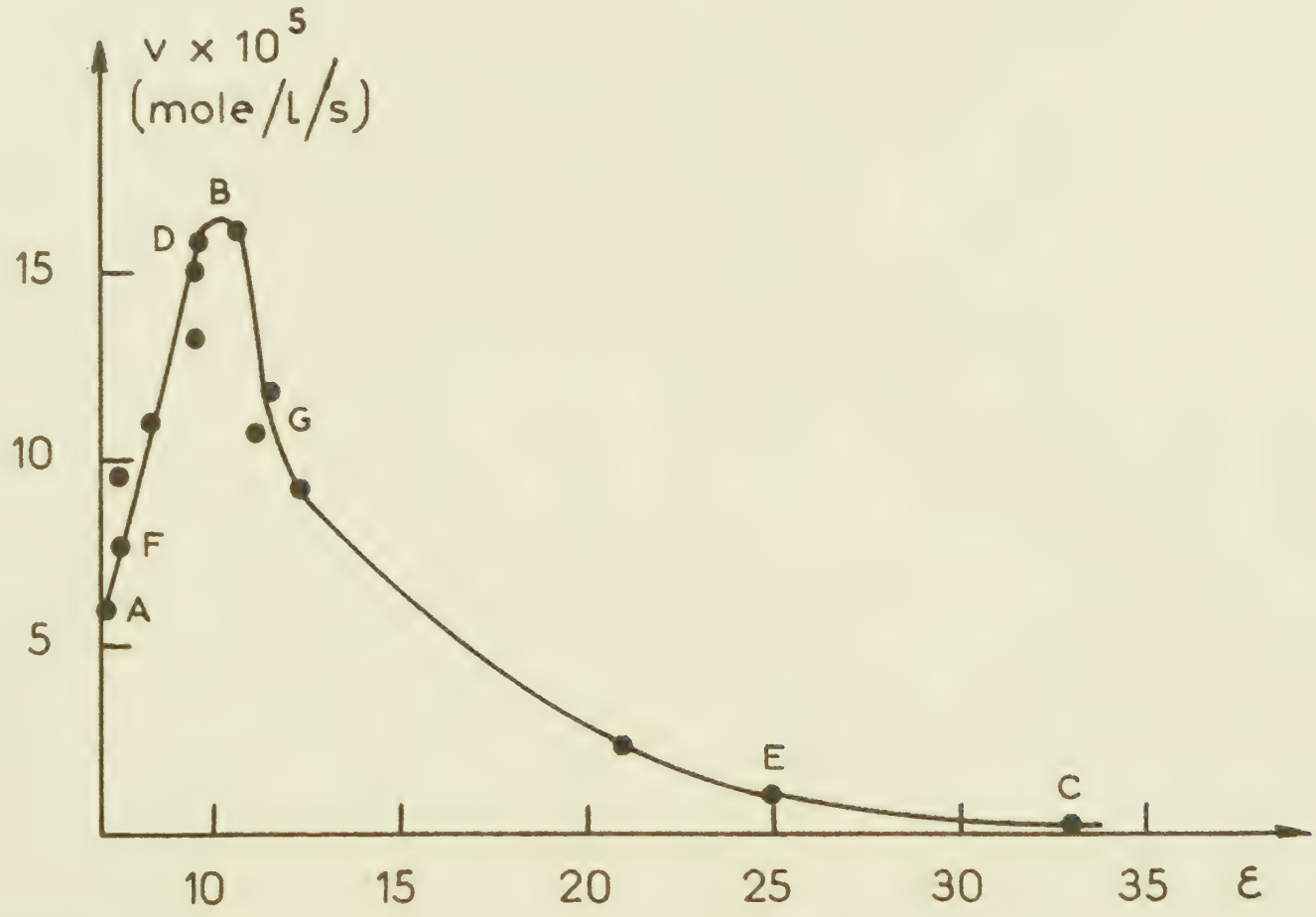
Le Tableau 10 indique les vitesses initiales déterminées pour chaque polymérisation, la nature du solvant utilisé, et la constante diélectrique résultante de l'ensemble.

Nous avons également calculé la concentration en fonctions alcools dans le milieu réactionnel. Le Tableau 10 nous montre que la vitesse n'est pas reliée directement à ce paramètre.

Tableau 10

N°	Solvant	ε	$V \cdot 10^5$ mole/l/s	[OH] par l
39	Benzène - éthanol (32/18)	7,5	9,78	4,112
60	Benzène - éthanol (29/21)	8,38	11,1	4,792
37	Benzène - éthanol (1/1)	9,57	14,96	5,712
61	Benzène - éthanol (1/1)	9,57	13,30	5,712
59	Benzène - éthanol (21/29)	10,72	16,2	6,630
62	Benzène - éthanol (19,5/30,5)	11,17	10,74	6,964
38	Benzène - éthanol (18/32)	11,6	11,8	7,311
35	Benzène - butanol (1/1)	7,10	6	3,640
36	Benzène - méthanol (1/1)	12,3	9,3	8,283
63	Ethanol - DMF (1/1)	21,03	2,31	5,712
40	DMF	25,1	1,05	0
70	DMSO	33,3	0	0

Fig. 24 Variation de la vitesse initiale v en fonction de la constante diélectrique ε



Remarques :

1) Nous avons aussi essayé le mélange à volumes égaux de benzène et d'isopropanol , de constante diélectrique 7,57. Dans ce milieu le promoteur est détruit en quelques heures.

2) La Figure 24 qui représente V en fonction de ε , montre que la relation entre la vitesse de polymérisation et la constante diélectrique n'est pas linéaire. Le graphique se compose de deux parties : une portion à peu près rectiligne, de pente positive (AB) jusqu'à environ $\varepsilon = 10,5$, puis une courbe totalement différente, d'allure hyperbolique (BC) qui devient tangente à l'axe des x aux polarités élevées.

On remarque que tous les points expérimentaux se placent sur une courbe régulière, que le solvant soit composé de benzène et d'éthanol, ou de substances très différentes telles que le DMF ou le DMSO.

La forme de la courbe nous montre qu'entrent en jeu successivement deux mécanismes différents.

Le calcul des énergies d'activation donne des résultats intéressants. Lorsque la composition du mélange de benzène et d'éthanol correspond à la partie ascendante de la courbe, ΔU reste constamment égal à environ 15 kcal (F = 15,5 kcal, D = 15 kcal), alors que les vitesses de réaction varient beaucoup.

Cette constance de l'énergie d'activation est un nouvel argument favorable à l'hypothèse d'une réaction élémentaire.

Il n'en est plus de même pour les mélanges correspondant à la partie descendante de la courbe : l'énergie d'acti-

vation s'accroît de façon notable : ainsi, pour une proportion d'alcool éthylique de 32 cm^3 pour 18 cm^3 de benzène, (point G de la courbe), elle est passée à 18 kcal. Lorsque le solvant est le diméthylformamide (point E), elle est encore plus élevée (20,8 kcal).

Il est probable que l'on a affaire à une réaction composite, résultat d'au moins deux réactions élémentaires simultanées. La valeur qualifiée d'énergie d'activation n'a plus une signification simple.

Il reste à tenter de donner une explication au moins qualitative de tous ces faits. Nous supposons que la réaction de croissance qui est en cause s'effectue entre une molécule active déjà longue et une autre de phénylacétylène, fixées toutes les deux par coordinence sur le rhodium.

Lorsque l'alcool est en faible proportion, on peut supposer que la vitesse est faible parce que la croissance n'a pas lieu si le rhodium ne porte pas d'alcool; il ne serait pas invraisemblable, en effet, que l'équilibre d'association par coordinence soit en faveur de l'acétylène.

Quoiqu'il en soit, il n'y a pas de raison pour que l'énergie d'activation change quand on augmente la proportion d'alcool, seul le nombre des particules actives alors croît, ce qui provoque une augmentation de la vitesse de réaction.

Lorsque la proportion d'alcool augmente encore, deux possibilités se présentent :

- On peut concevoir qu'apparaissent des Rh porteurs d'un plus grand nombre de fonctions alcool, ce qui entraîne une ou plusieurs nouvelles énergies d'activation supérieures peut-être à l'ancienne. Le nombre des particules actives responsables du

premier mécanisme diminue, et la décroissance de la vitesse correspondante n'est pas compensée par l'accroissement de vitesse due à l'augmentation du nombre des particules actives responsables du deuxième mécanisme.

- Il se pourrait aussi que le solvant polaire recouvre entièrement le rhodium : alors l'énergie d'activation correspondrait à son échange contre le phénylacétylène. On conçoit que dans ces conditions la vitesse de polymérisation se trouve abaissée.

* * *

* * * *

C H A P I T R E II

POLYMERISATION DES MONOMERES ACETYLENIQUES PAR LE CHLORURE DE RHODIUM

Nous avons essayé de généraliser à d'autres monomères acétyléniques vrais, les résultats obtenus pour la polymérisation du phénylacétylène : l'acide propiolique, le propiolate de méthyle, l'hexyne, le dodécyne. Les résultats obtenus en employant le chlorure de rhodium diffèrent de l'un à l'autre.

I - Acide Propiolique

$CH{\equiv}C-CO_2H$

M : 70,05
F : 18°C
Eb_{760} : 144°C (décomposition)
Eb_{13} : 63°C-70°C

C'est un liquide incolore, très corrosif, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

1) Préparation

La préparation a été réalisée suivant les indications trouvées dans la littérature [62]. Elle s'effectue en trois étapes, résumées dans les équations suivantes, à partir de l'acide fumarique.

a) [63] $COOH-CH=CH-COOH + Br_2 \rightarrow COOH-CHBr - CHBr-COOH$

b) [64] $COOH-CHBr-CHBr-COOH + 4\ KOH \rightarrow COOK-C{\equiv}C-COOK + 2\ KBr + 4\ H_2O$

$COOK-C{\equiv}C-COOK + H_2SO_4 \rightarrow COOK-C{\equiv}C-COOH + KHSO_4$

$COOK-C{\equiv}C-COOH + H_2SO_4 \rightarrow COOH-C{\equiv}C-COOH + KHSO_4$

c) [62]

$$COOH\text{-}C{\equiv}C\text{-}COOH + KOH \rightarrow COOH\text{-}C{\equiv}C\text{-}COOK + H_2O$$

$$COOH\text{-}C{\equiv}C\text{-}COOK \rightarrow CO_2 + CH{\equiv}C\text{-}COOK$$

$$CH{\equiv}C\text{-}COOK \xrightarrow{H^+} CH{\equiv}C\text{-}COOH$$

Modifications

Nous avons très peu modifié les détails des opérations décrites dans les mémoires; signalons cependant qu'il est avantageux d'effectuer l'extraction de l'acide propiolique par l'éther à partir de sa solution aqueuse en utilisant un appareil fonctionnant de façon continue.

Une opération délicate est la décarboxylation du sel mono-potassique de l'acide acétylène-dicarboxylique : nous n'avons obtenu qu'un rendement de 16 % au lieu de 47 %.

Le rendement final de 12 %, est très inférieur à celui qui est indiqué dans la littérature (au moins 25 %).

La chromatographie en phase gazeuse révèle que le produit brut contient 5 % d'aldéhyde propiolique, éliminés d'ailleurs ultérieurement par distillation.

2) Polymérisation de l'acide propiolique

Les polymérisations ont été réalisées en solution, soit dans l'eau, soit dans un mélange de benzène et d'éthanol à volumes égaux. Les récipients sont ceux-là même que nous avons utilisés pour la polymérisation du phénylacétylène. On les place dans une étuve dotée d'un agitateur à secousses, à la température constante de 60°C.

En fin d'opération, uniformément après 6 jours, l'ad-

dition d'un volume d'éther, sept fois supérieur à celui du mélange réactionnel additionné d'une quantité égale d'alcool et de 1 cm^3 d'ammoniaque à 25° Baumé, provoque la précipitation du polymère.

Le rôle de l'ammoniaque est de complexer le catalyseur restant en solution, sous forme de $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$ inactif. On est alors sûr que la polymérisation ne se poursuit plus. Le polymère comporte deux fractions : l'une insoluble dans ce milieu, l'autre soluble dans l'éther.

Les rendements obtenus sont indiqués dans le Tableau 11 avec diverses précisions.

Acide propiolique		Eau	Benzène + alcool 1/1	$RHCl_3$		Rendement %	
mole/l	g	cm^3	cm^3	mole/l	mg	sol. dans l'éther	ins.ds. l'éther
5,42	2,28	4	0	$1,33.10^{-2}$	20	26,8	1,8
5,42	2,28	0	4	$1,33.10^{-2}$	20	63,2	3,1
5,42	4,56	0	8	$6,65.10^{-2}$	200	35,6	37

Tableau 11

De ces résultats on peut tirer deux conclusions :

- Il est bien plus avantageux d'opérer en solution dans le mélange de benzène et d'éthanol plutôt que dans l'eau.
- L'augmentation de la proportion de sel de rhodium entraîne celle de la fraction insoluble du polymère. Cela vient de ce que le métal forme un sel insoluble avec le polyacide, comme le prouve l'analyse du polymère.

Fig. 25 Spectre I.R. du polyacide propiolique

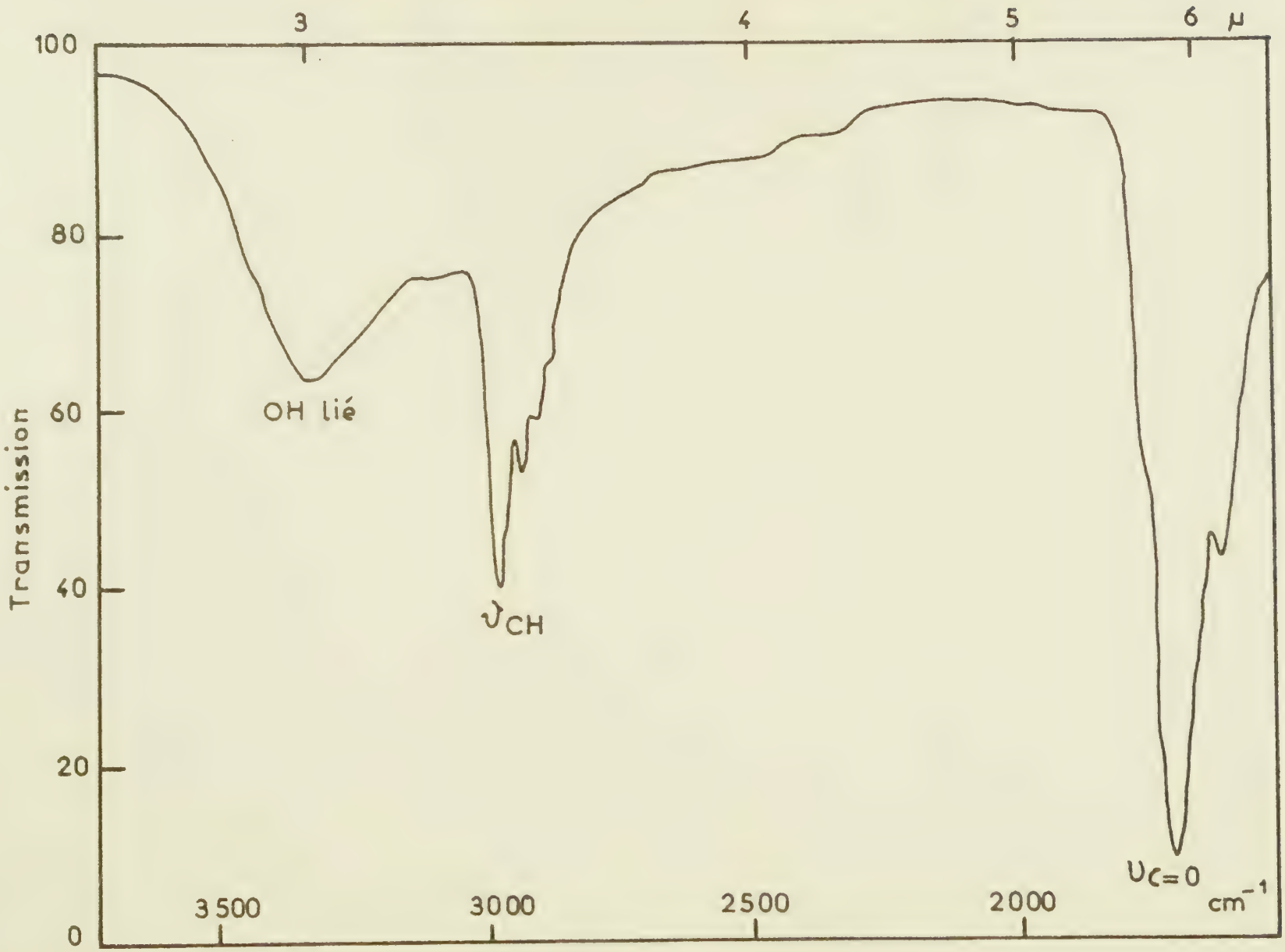
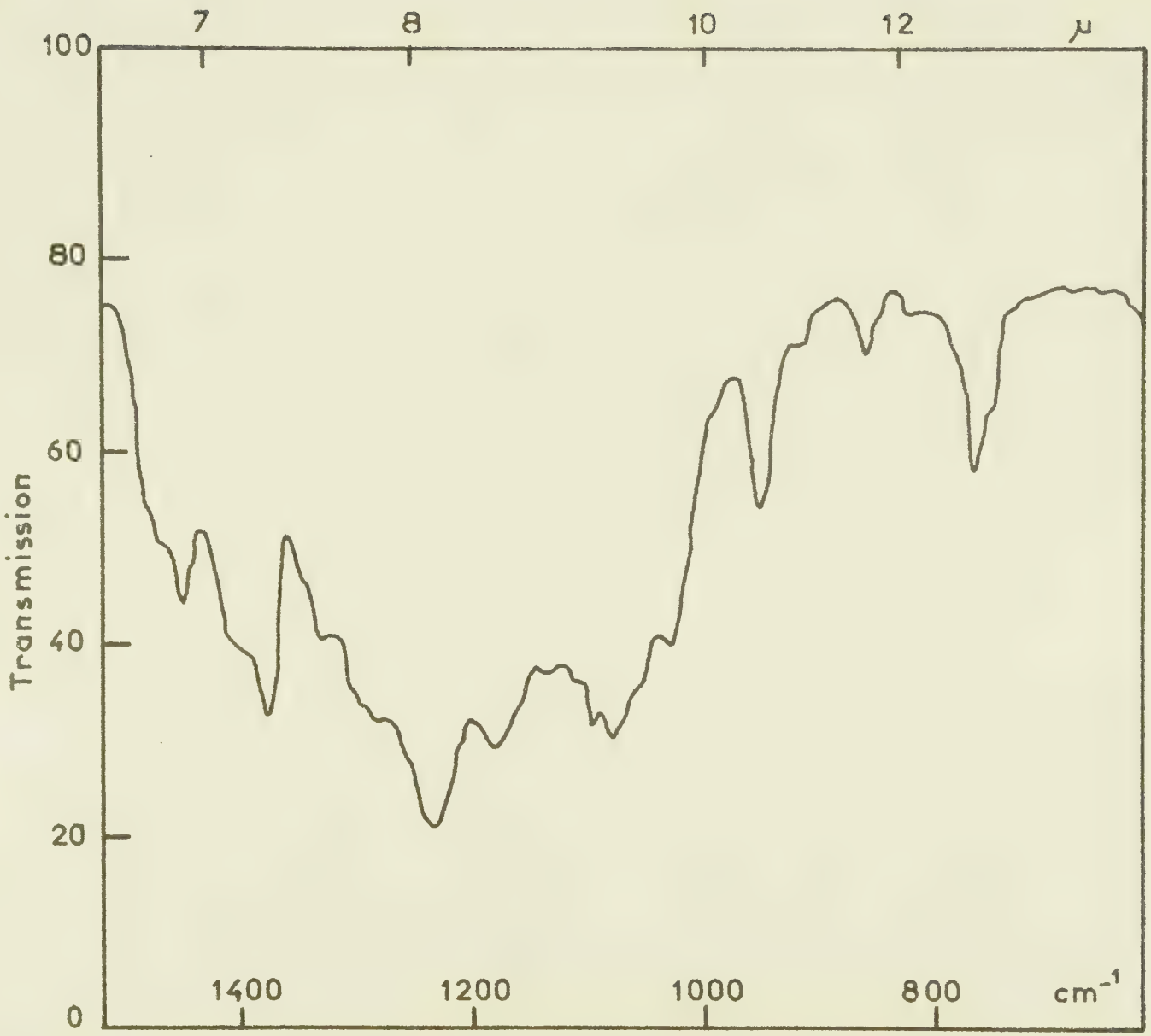


Fig. 25



3) Etude du polymère

Sa structure probable est : $(-CH=\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}-CH=\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}-CH-)_n$

a) solubilités

La fraction soluble dans l'éther se présente sous forme d'une huile brun foncé que l'on isole par évaporation. On ne peut la purifier par précipitation car elle est soluble dans tous les solvants usuels.

La fraction insoluble dans l'éther l'est également dans le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. Elle est soluble dans l'eau et l'éthanol aqueux. On la purifie par dissolution dans ce milieu et précipitation dans l'éther.

C'est alors une poudre noire et brillante.

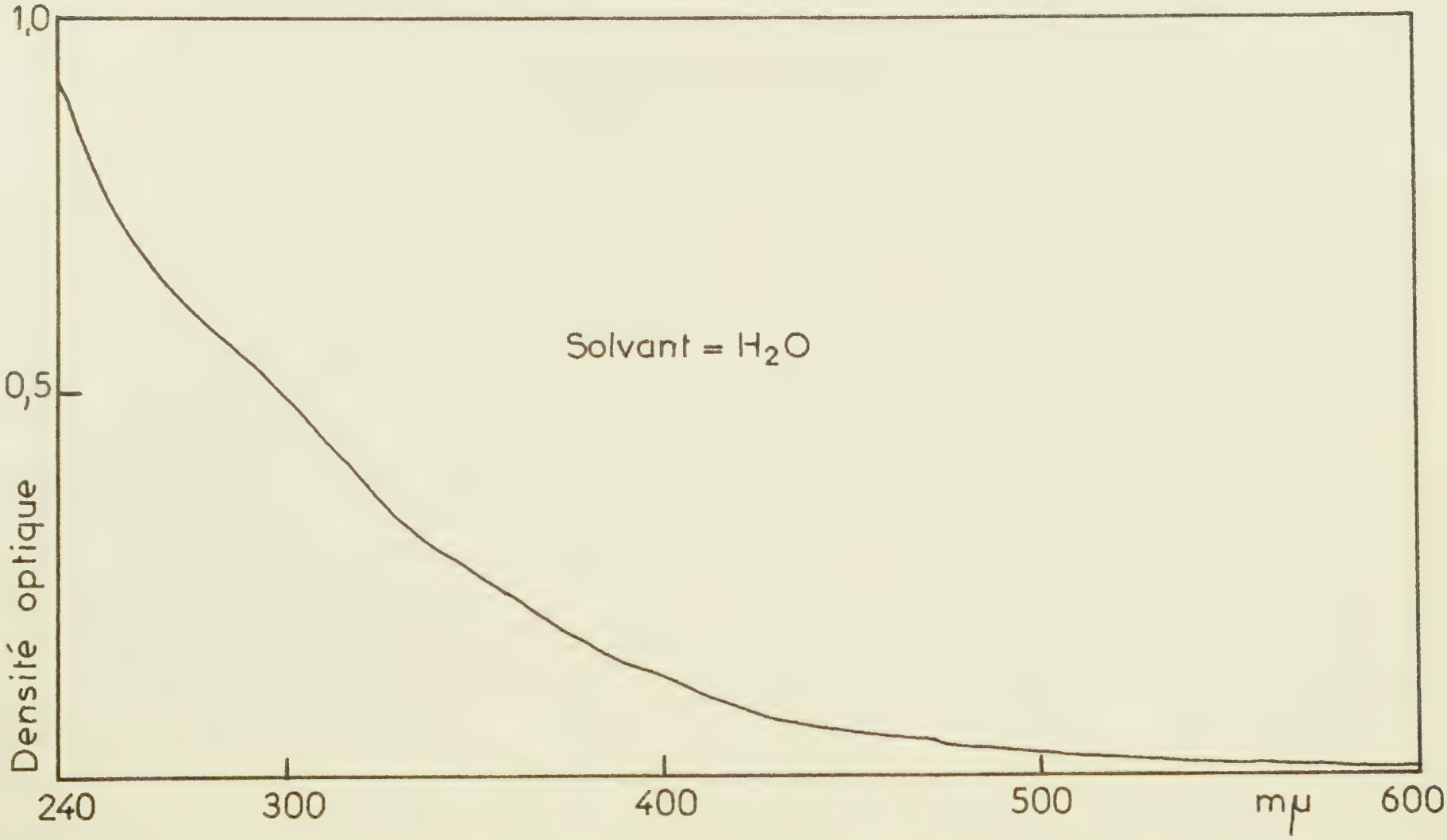
Comme la fraction soluble dans l'éther contient toutes les impuretés que l'on n'a pu éliminer par simple évaporation, nous avons limité notre étude à l'autre fraction.

b) spectres infra-rouge

Etant donnée son insolubilité totale dans la plupart des solvants non aqueux, il a été nécessaire de diluer le produit dans une pastille de KBr. Le spectre est alors très étalé, car les bandes sont élargies par les liaisons hydrogène en milieu solide (Figure 25).

Nous avons espéré obtenir de meilleurs résultats par résonance magnétique nucléaire.

Fig. 26 Spectre U.V. du polyacide propiolique



c) spectres de résonance magnétique nucléaire

Nous avons dû utiliser comme solvant du polymère l'eau lourde. Le spectre nous indique un nombre de protons conforme à celui de la formule envisagée pour le polyacide. Malheureusement nous ne pouvons pas repérer leur emplacement exact, car le produit de référence (le tétraméthylsilane) est insoluble dans l'eau lourde.

d) spectres ultra-violet

Le spectre UV et visible du polyacide, pris sur une solution aqueuse au moyen d'un spectrophotomètre Beckmann, modèle DB (Figure 26), ne comporte pas de maximum défini. L'absorption commence à 500 mμ, elle est déjà importante à 400 mμ. Ce fait peut être attribué à la présence dans le polymère de séquences de doubles liaisons conjuguées de longueurs diverses.

e) analyse chimique

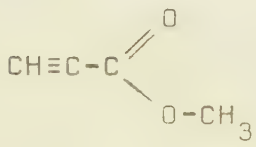
L'analyse donne les résultats suivants :

$(C_3O_2H_2)_n$	calc. % :	C	51,43	H	2,86	O	45,71			
	trouvé %:	C	38,38	H	5,35	O	40,1	Cl	0,39	Rh 15,75

- L'oxygène n'a pu être dosé directement, en raison de la présence du rhodium qui empoisonne le catalyseur employé pour cette analyse. Le pourcentage indiqué a été obtenu par différence.
- La teneur en rhodium a été calculée à partir du poids des cendres, constituées par l'oxyde trivalent Rh_2O_3; la méthode utilisée à été décrite page
- La totalité du rhodium introduit au départ a été entraînée par le produit sous forme de sel.

II - Propiolate de méthyle

1) Préparation et caractéristiques



Eb_{762} : 103-104°C
Eb_{742} : 107°C

C'est un liquide incolore, lacrymogène.

Le propiolate de méthyle a été préparé par estérification directe du méthanol, catalysée par SO_4H_2 [65]. Nous avons effectué cette réaction sur 10 g d'acide propiolique. Elle a conduit à 1 g seulement d'ester, mais 7 g d'acide ont pu être récupérés. Après une opération identique sur cette fraction, la quantité totale de propiolate de méthyle recueilli était de 1,7 g. Le rendement est donc très faible : 14 %.

Pureté chromatographique :

Une chromatographie effectuée sur ce produit montre qu'il est pur à 99,75 %, les 0,25 % d'impuretés étant constitués par de l'eau.

2) Polymérisation

Etant donnée la très faible quantité de monomère dont nous disposions, il a fallu monter un appareillage spécial pour réduire les pertes. Nous avons utilisé un petit ballon d'une dizaine de cm^3 plongé dans un bain d'huile thermostaté, l'agitation est réalisée au moyen d'une turbine à eau.

Le solvant est un mélange à volumes égaux de benzène et d'éthanol. Le polymère qui commence à précipiter dans ce milieu devient totalement insoluble dans l'éther additionné d'éthanol et d'ammoniaque.

Les deux expériences que nous avons réalisées sont consignées dans le Tableau 12.

Propiolate de méthyle		Benzène + alcool cm^3	$RhCl_3$		T°	Durée	Rendement %	
m/l	g		m/l	mg			Ins.	sol.
0,19	0,585	4	$2,8.10^{-3}$	2,8	52	20 h	21	30,4
1,167	2,32	6	$5,75.10^{-2}$	86	60	6 j.	28	57,5

Tableau 12

3) Polymère obtenu

a) La fraction soluble dans l'éther est une huile brune, que l'on isole par évaporation de la solution, et qu'il est impossible de purifier ultérieurement.

Le polymère qui précipite dans l'éther ne se dissout plus dans aucun solvant usuel : eau, benzène, éthanol, éther, sulfure de carbone, etc...

La polymérisation du propiolate de méthyle n'avait encore jamais été réalisée, si ce n'est par B.J.McNULTY [66] en 1966. Le promoteur employé dans ce cas était la triéthylamine.

Fig. 27 Spectre I.R. du polypropiolate de méthyle

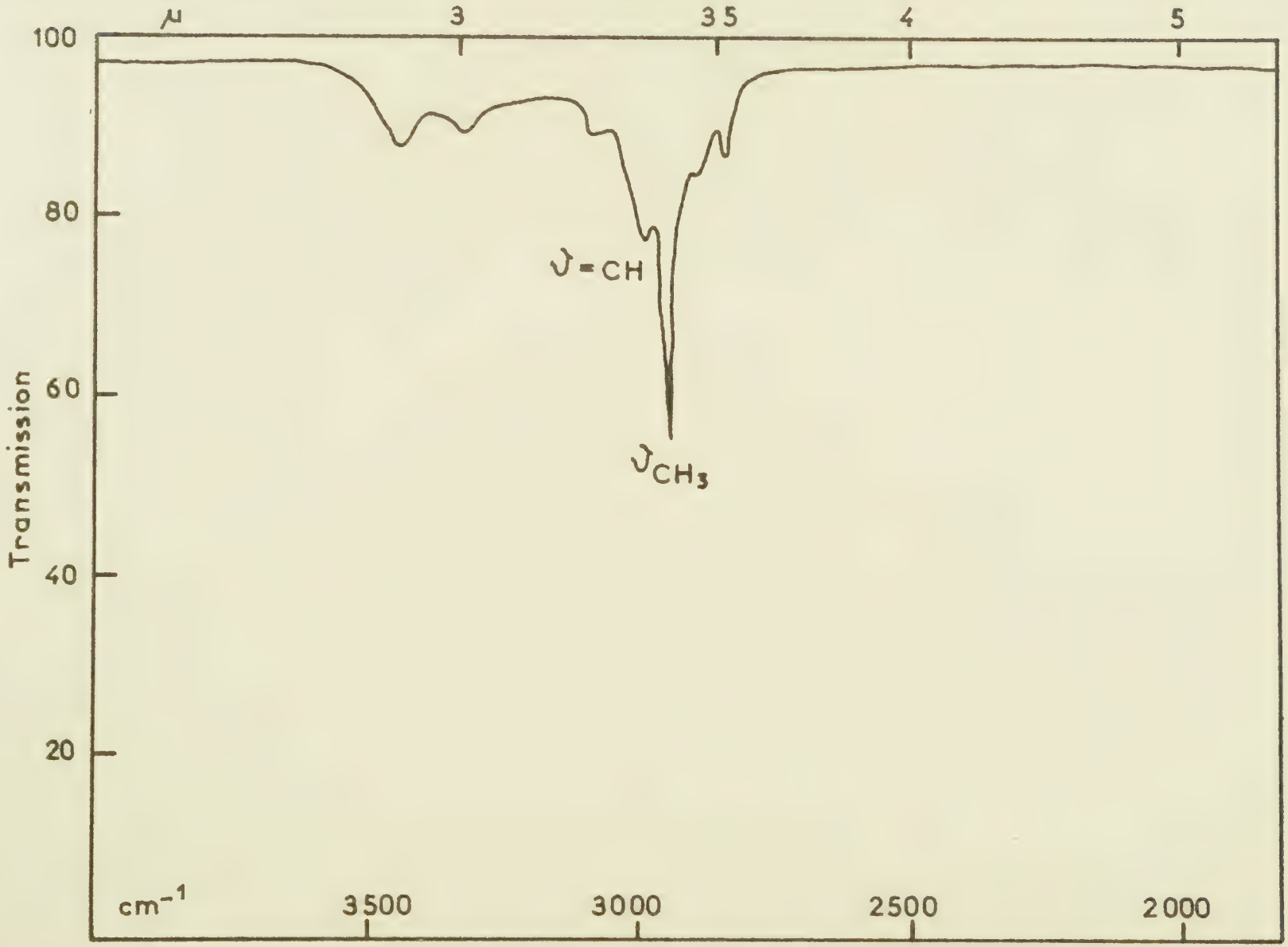
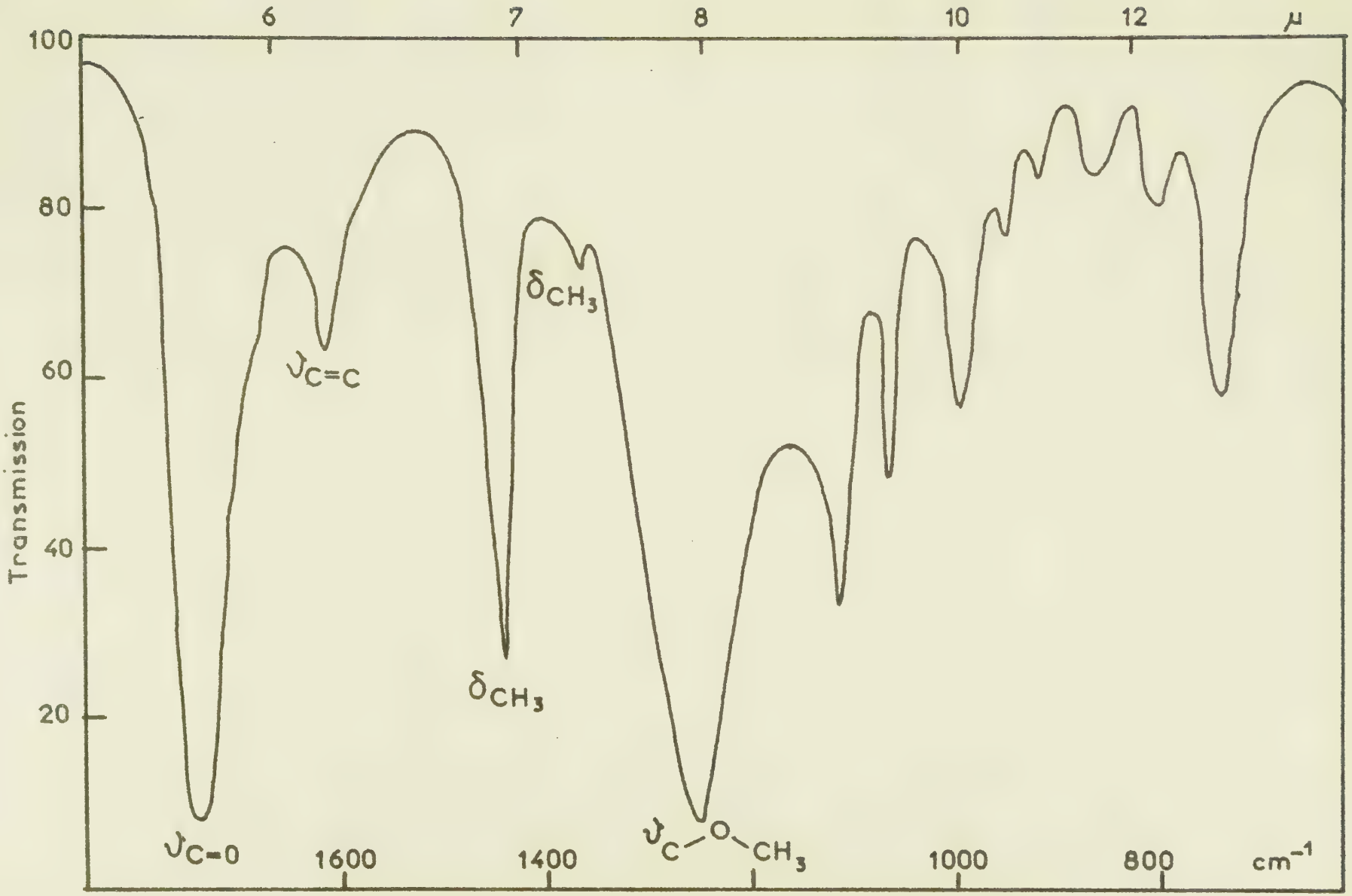


Fig. 27


6
7
8
10
12
μ
100
80
60
40
20
Transmission
ϑC=C
δCH3
δCH3
ϑC=O
ϑC—O—CH3
1600
1400
1000
800
cm⁻¹

b) Etude spectroscopique

Nous n'avons pu étudier le polymère par spectroscopie UV ou par RMN, faute de trouver un solvant convenable. Il nous a été seulement possible d'obtenir le spectre d'absorption IR du produit dilué dans du bromure de potassium, et comprimé en pastilles (Figure 27).

Nous voyons que les triples liaisons ont disparu (pas d'absorption à 3300 cm^{-1}). Le polypropiolate de méthyle présente les bandes signalées par McNulty à 3000, 2950, 1730, 1630, 1400 et 1370 cm^{-1}.

c) analyse chimique

Les analyses ont donné les résultats suivants :

$(C_4H_4O_2)_n$	cal. %	: C	57,14	H	4,76	O	38,2			
	trouvé %	: C	45,84	H	4,95	O	33,2	Cl	4,57	Rh 11,4

- le pourcentage d'oxygène a, là encore, été obtenu par différence : on n'a pu le doser directement, en raison de la présence du rhodium dans le polymère.
- Nous voyons que le produit contient une proportion importante de ce métal . Dans ce cas, l'anion du promoteur est lui aussi fixé. Il est à craindre que ces faits ne soient imputables qu'à un entraînement du catalyseur par le polymère. Par suite de l'insolubilité totale de ce dernier il nous a en effet été impossible de le purifier par dissolutions et précipitations successives.
  Dans cette hypothèse, après avoir déduit les poids de Cl et de rhodium contenus dans le polymère, on peut refaire les calculs en ne tenant compte que de la chaîne hydrocarbonée.

On trouve alors :

C % : 54,5 H % : 5,8 O % : 39,6

Ces résultats se rapprochent beaucoup de la structure théorique : $(C_4H_4O_2)_n$.

III - Hexyne-1

$C_4H_9-C\equiv CH$ d = 0,730

M = 82,14

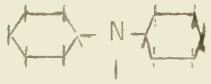
Eb = 71,5°C

1) Préparation

Les différentes étapes sont décrites dans "Organic Syntheses" [67]. Les deux produits de départ sont le n-hexanol, que l'on trouve dans le commerce, et l'éthyl-dicyclohexylamine, que l'on prépare par la méthode de FOUQUE [68], en faisant réagir, l'iodure d'éthyle sur la dicyclohexylamine des laboratoires Fluka.

Les réactions sont les suivantes :

a) $CH_3-(CH_2)_5 - OH + BrH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-(CH_2)_5 - Br + H_2O$

b) $CH_3-(CH_2)_3 - CH_2-CH_2Br +$  $\rightarrow CH_3-(CH_2)_3-CH=CH_2$.

$C_2H_5 +$, BrH

C_2H_5

c) $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CHCl_3} CH_3-(CH_2)_3 - CHBr-CH_2Br$

d) $CH_3-(CH_2)_3-CHBr-CH_2Br + 4\ KOH \rightarrow CH_3-(CH_2)_3-C\equiv CH+4\ BrK+4\ H_2O$

Le produit obtenu après cette chaîne de réactions contient environ 18 % d'impuretés, révélées par chromatographie. Etant donnée la très faible quantité obtenue, nous avons dû l'utiliser sous cette forme.

2) Essais de polymérisation

Le mélange réactionnel est constitué par 5 cm^3 d'hexyne (3,68 g), 5 cm^3 de benzène, 5 cm^3 d'éthanol et 50 mg de chlorure de rhodium. Après 102 h à 60°C, il n'y a aucune polymérisation.

Dans les conditions où nous avons opéré, le chlorure de rhodium ne provoque donc pas la polymérisation de l'hexyne.

IV - Dodécyne-1

$C_{10}H_{21}-C\equiv CH$ M : 166,30

Eb_{15} : 95°-98°C

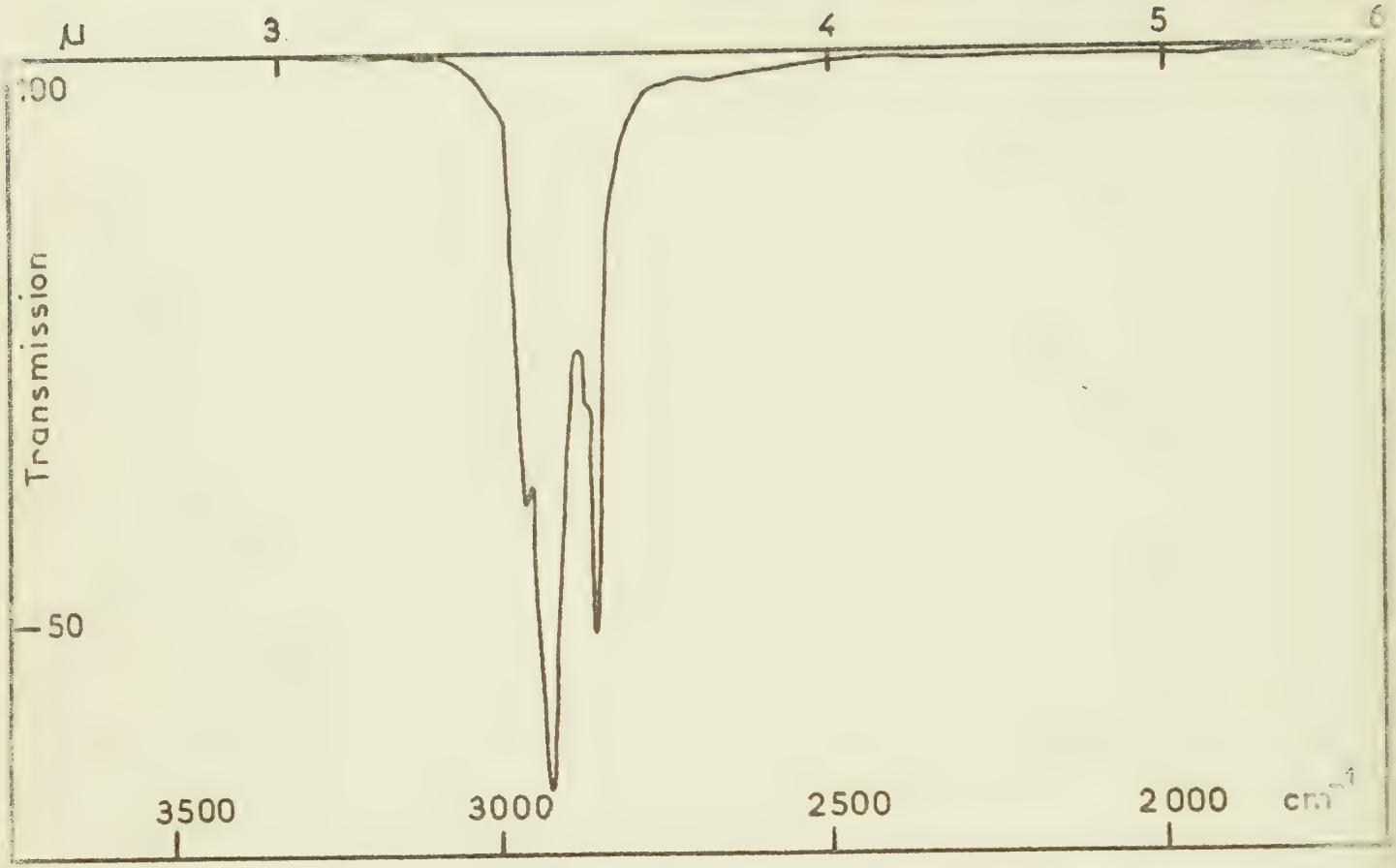
C'est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

1) Préparation

Le principe de la préparation du dodécyne-1 est le même que pour l'hexyne [67], à partir du dodécanol. Le dodécyne ainsi obtenu est plus pur que l'hexyne. Après distillation, sa pureté chromatographique est de 90 %.

2) Essais de polymérisation

Si l'on place dans un manchon de Pyrex 5 cm^3 de dodécyne (3,95 g), 5 cm^3 de benzène, 5 cm^3 d'éthanol et 50 mg de chlorure de rhodium, il se forme immédiatement un précipité blanchâtre. Après mise à l'étuve à 60° C, le précipité se redissout, la solution devient rapidement brun foncé. Au bout de deux jours, on recueille le polymère sous forme d'une huile brune insoluble dans l'alcool.



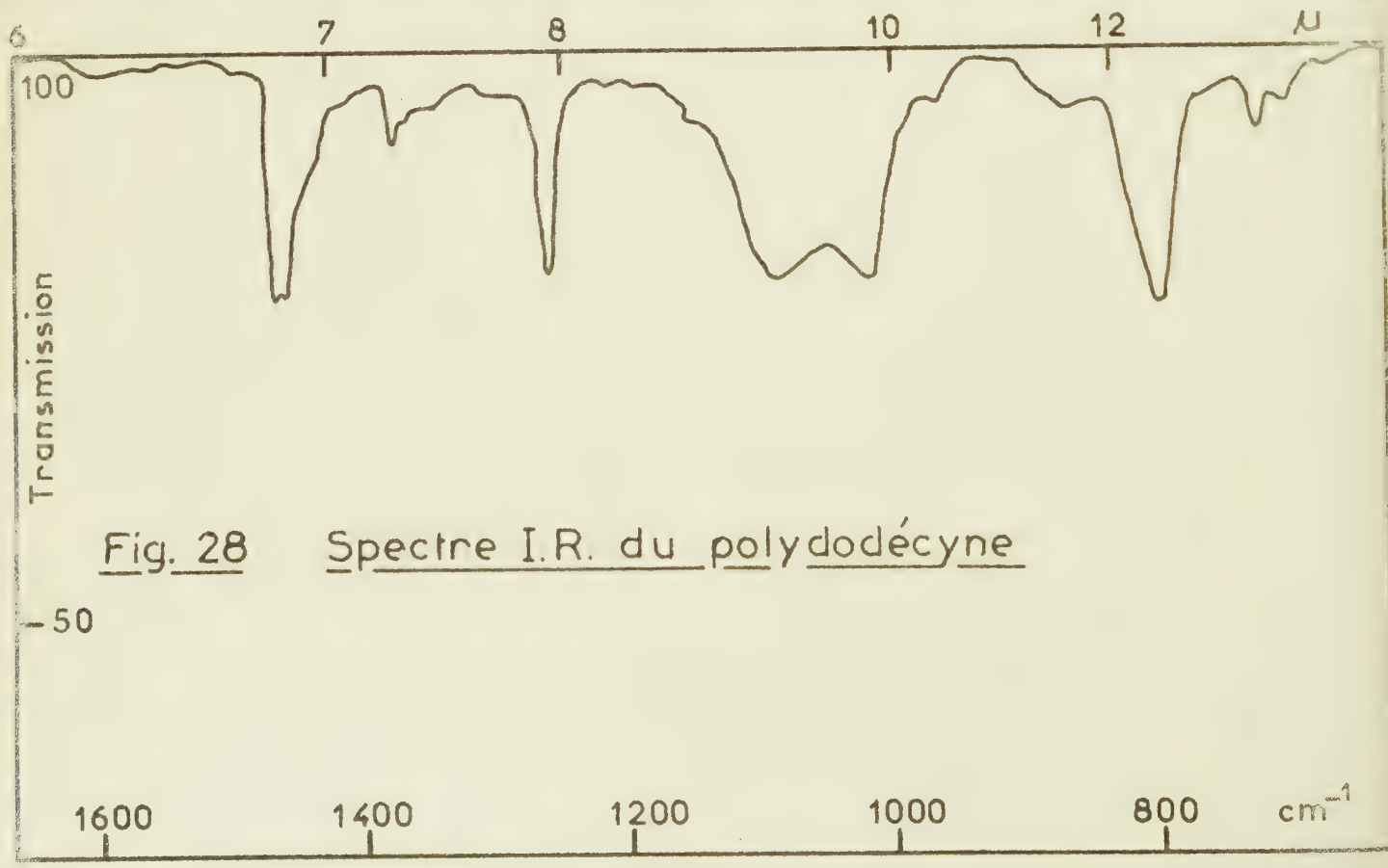


Fig. 28 Spectre I.R. du polydodécyne

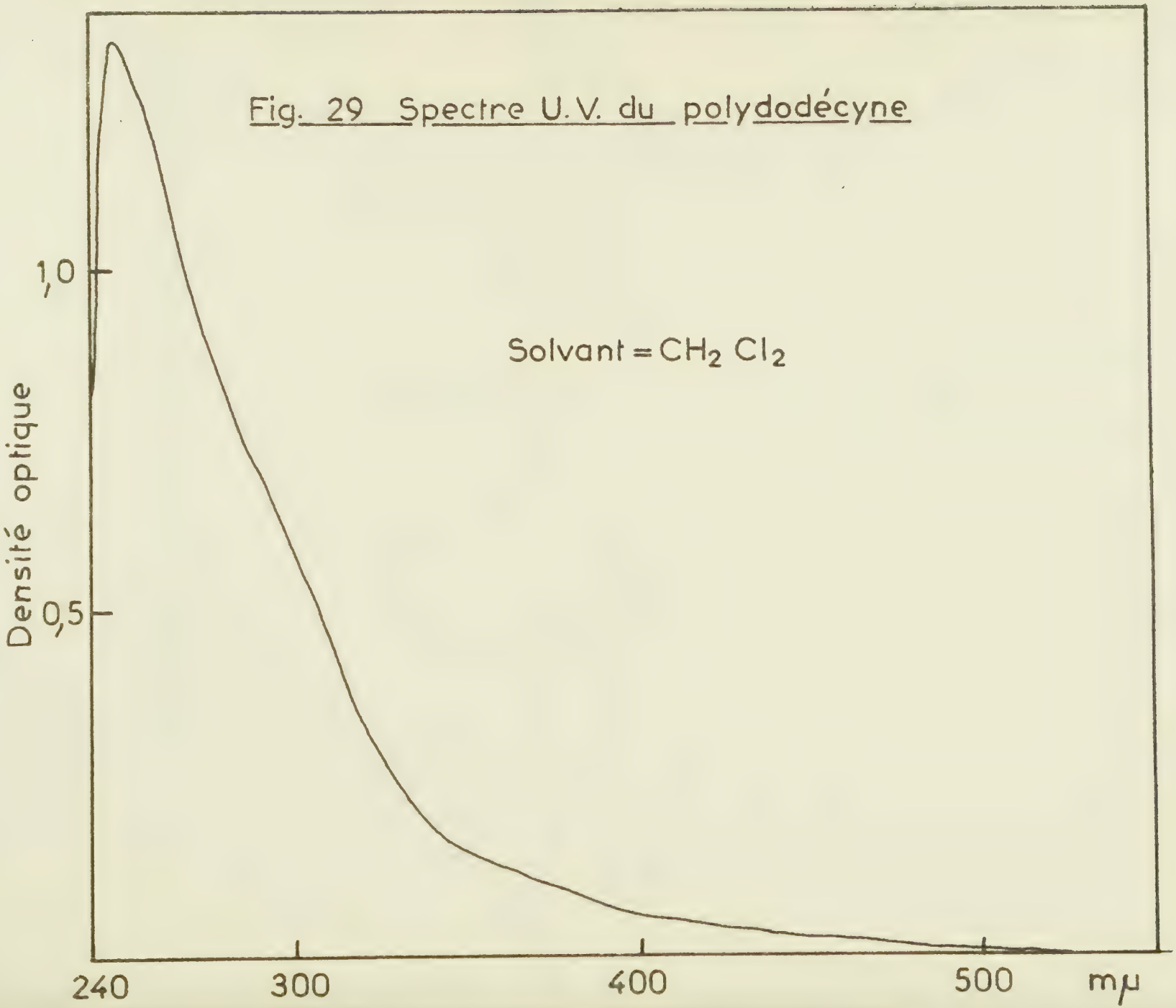


Fig. 29 Spectre U.V. du polydodécyne
Solvant = CH_2Cl_2
Densité optique
1,0
0,5
240
300
400
500
mμ

Rendement : 40 %

3) Caractéristiques du polymère

a) spectre d'absorption IR (Figure 28)

Nous constatons que le polymère n'est plus souillé de monomère, et qu'il ne contient plus de triples liaisons, car il n'y a aucune bande d'absorption à 3 microns.

b) spectre d'absorption UV et visible (Figure 29)

Les séquences de doubles liaisons conjuguées sont beaucoup plus courtes que dans le cas du polyphénylacétylène et du polyacide propiolique. On voit que l'absorption dans le visible est très faible. Elle ne commence à devenir importante que vers 340 mμ.

c) analyse

$(C_{12}H_{22})_n$ calc. % : C 87 H 13
trouvé % : C 81,8 H 11,6 Cl 1,26 Résidus : 2,51 %

V - Conclusion

Si on compare les résultats obtenus pour la polymérisation des différents monomères acétyléniques, nous voyons que les sels de rhodium sont des promoteurs efficaces dans le cas du phénylacétylène, de l'acide propiolique et du propiolate de méthyle. Avec le dodécyne, on n'obtient qu'un oligomère huileux, et l'hexyne est inactif.

* * * * * * *

CHAPITRE III

COPOLYMERISATION DU BUTADIENE ET DU PHENYLACETYLENE

FIG : 30 DISTILLATION DU BUTADIENE

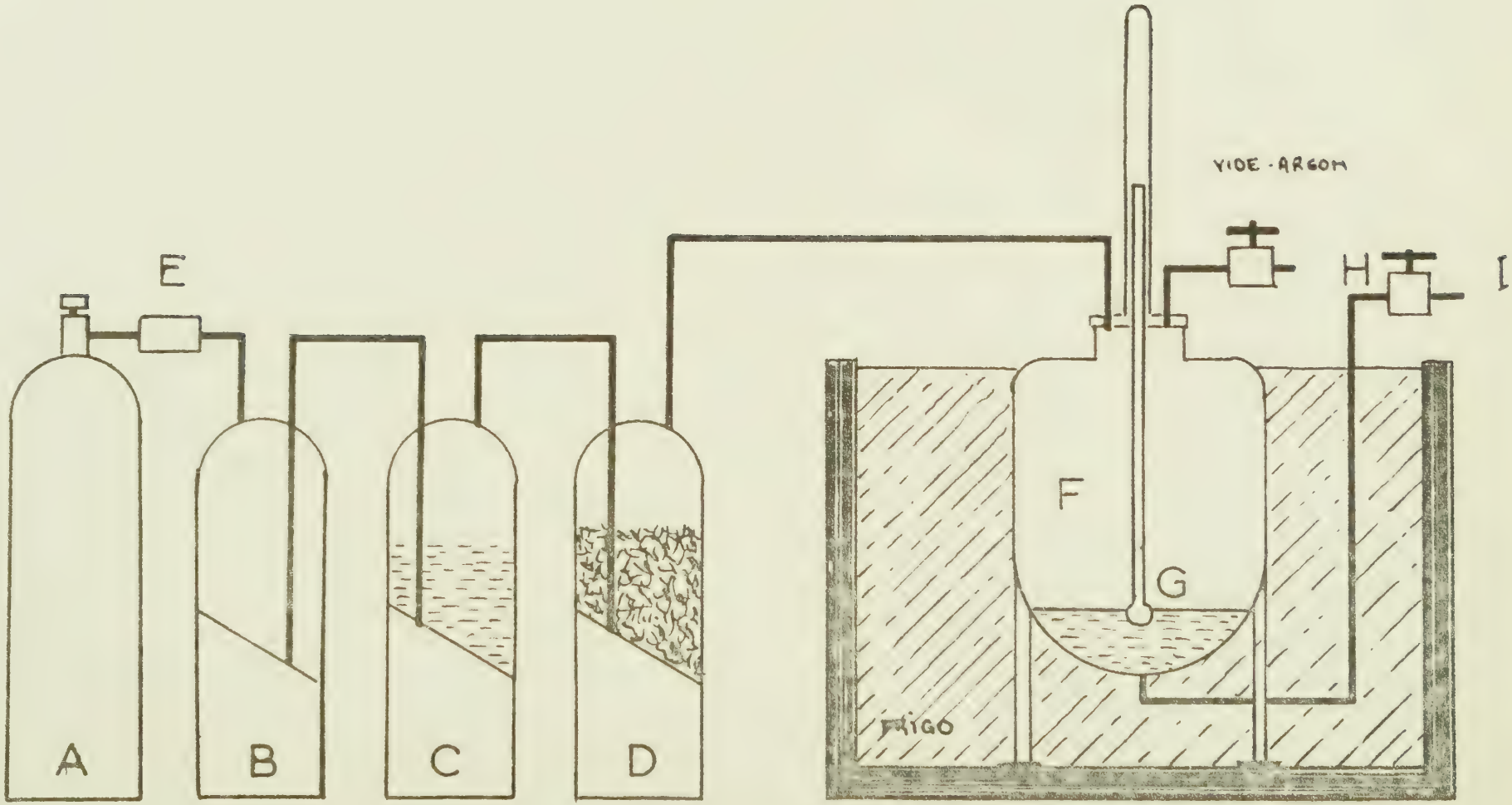
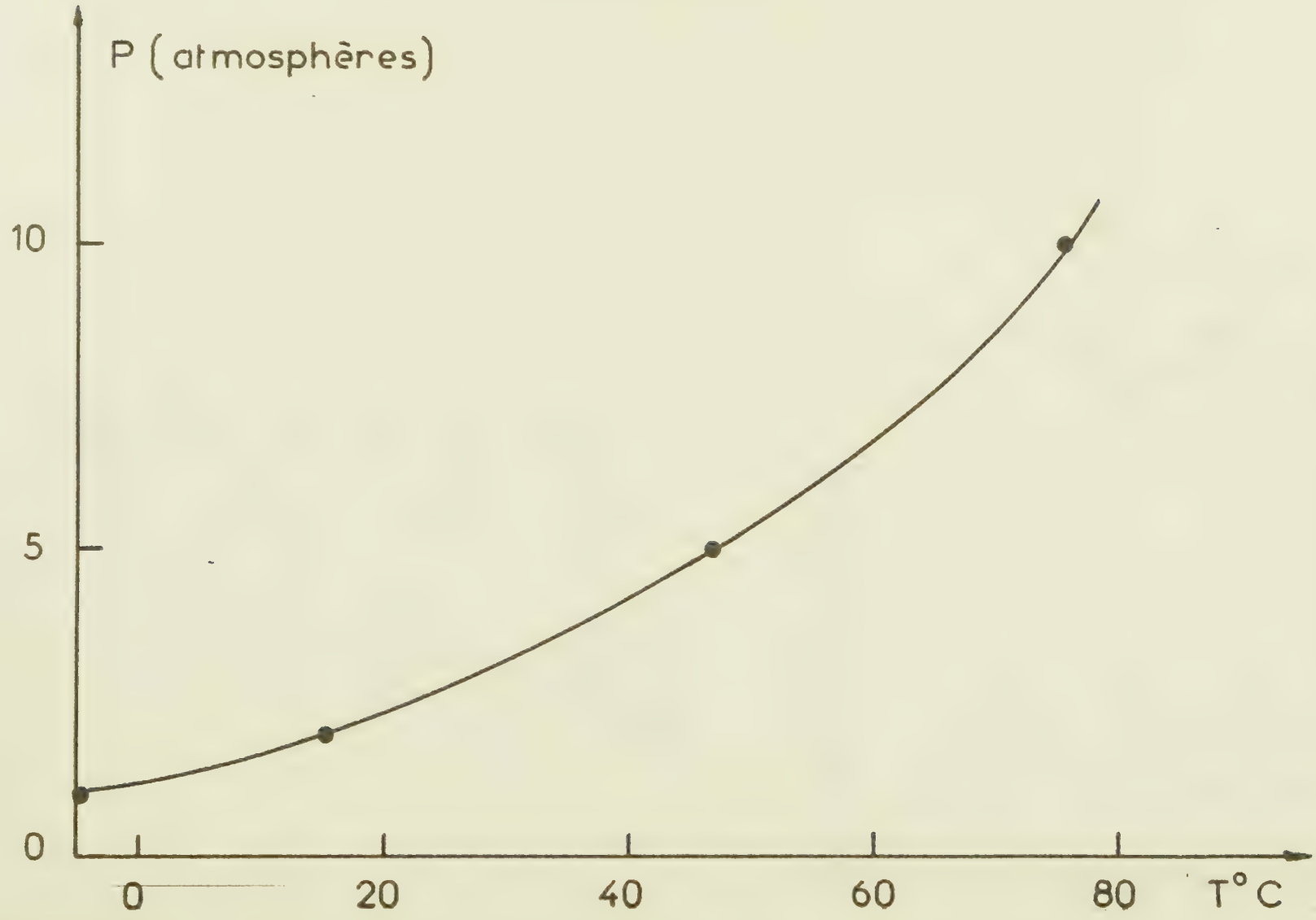


Fig. 31 Tension de vapeur du butadiène



I - Purification des monomères

1) Phénylacétylène

Le phénylacétylène utilisé a été préparé et purifié de la façon décrite au Chapitre I.

2) Butadiène

L'appareil de distillation du butadiène [69] est représenté sur le schéma 30. Le gaz des bouteilles commerciales (A) est lavé par barbotage dans une solution d'hydroxyde de sodium à 10 % (C), qui le débarrasse des traces de phénol qui servait à le stabiliser; puis il est séché par passage sur du silicagel (D). Le flacon de sécurité (B), vide, est destiné à le protéger contre des retours éventuels de solution sodique. Un débitmètre (E) indique la vitesse du courant gazeux. Ces vapeurs sont ensuite condensées dans un récipient (F) d'acier inoxydable 18/8, muni d'un indicateur de niveau (G), et refroidi à - 25°C dans un frigidaire.

Le butadiène, conservé sous pression d'argon, est prêt pour l'emploi; il suffit d'ouvrir le robinet (H) pour qu'il s'échappe par la tubulure (I).

II - Technique de la copolymérisation

1) Appareillage utilisé

Le butadiène, gazeux à température ordinaire, a une pression de vapeur élevée lorsque la température augmente (graphique 31), ce qui entraîne l'emploi d'un appareillage spécial.

Les polymérisations ont lieu dans des récipients d'acier inoxydable (Figure II b) munis à une extrémité de deux orifices (B) et (C) et à l'autre d'un hublot (A) de Pyrex de 1 cm d'épaisseur permettant d'observer l'aspect de l'émulsion au cours du temps. (B) est fermé par un écrou. (C) est solidaire d'un robinet (D).

Un autoclave de ce type résiste à des pressions de plusieurs dizaines d'atmosphères; la marge de sécurité est donc suffisante.

2) Description d'une copolymérisation

On introduit tout d'abord dans ce récipient le phénylacétylène, le solvant choisi ou bien l'eau additionnée de dodécyl-benzène sulfonate (DBS), si on opère en émulsion . Ensuite on ajoute le promoteur.

Après avoir pesé l'autoclave, on le refroidit brusquement à - 30° C en le plongeant dans une saumure glycolique, ce qui bloque instantanément la polymérisation du monomère. On fait le vide à l'aide d'une trompe à eau, et introduit le butadiène en excès par l'orifice (B).

Lorsque l'appareil est revenu à la température ambiante, on le place sur le plateau d'une balance, et laisse échapper l'excès de butadiène, ce qui a pour effet de purger le récipient des traces d'air qui y restaient. Le manchon est ensuite fixé sur le système d'agitation enfermé dans une étuve thermostatée. Les prélèvements effectués au cours de la réaction, ou bien, en fin d'opération, la totalité du contenu, sont versés dans un excès de méthanol ammoniacal, ce qui provoque la précipitation du polymère.

III - Copolymérisations effectuées dans différents milieux

Les essais de copolymérisation ont été effectuée :

- en solution homogène dans du diméthylformamide additionné de toluène ou des mélanges de benzène et d'alcool.
- en émulsion dans de l'eau additionnée de dodécylbenzène sulfonate de sodium.

Le produit formé est toujours une poudre jaune orangé soluble dans le toluène, le benzène, le chlorure de méthylène, le chloroforme, le THF, insoluble dans les alcools et l'acétone.

Après centrifugation du précipité, les solutions contenant le méthanol ne sont pas colorées en brun foncé, ce qui exclue la présence de polyphénylacétylènes oligomères solubles dans l'alcool, cela contrairement à ce qui a lieu pour la polymérisation du phénylacétylène sans addition de butadiène.

Les rendements en copolymère sont très différents suivant la nature du milieu, ainsi que le montre la lecture du Tableau 13. On remarque que les degrés de conversion les plus élevés sont obtenus en émulsion.

Lorsque le solvant utilisé est un mélange à volumes égaux de benzène et d'éthanol, le rendement est faible, très inférieur à celui que l'on obtient pour l'homopolymérisation du phénylacétylène. Il suffit pour s'en assurer de comparer les résultats des expériences N° 16 A et 85.

D'autre part, les essais N° 8 A et 14 A montrent que le butadiène seul ne se polymérise pas, ou très peu, en solution homogène. Or les produits formés au cours des expériences N° 52 et 53 avec un rendement notable présentent les bandes IR

N° exp.	Phénylacétylène g	Butadiène g	$RHCl_3$	Solvant cm^3	T°	Durée	Conversion %
52	12	40	0,052 g $1,43.10^{-2}$ m/l	DMF : 27 + toluène : 40	60	5,5 j	4,5
53	12	40	0,52 g $1,43.10^{-2}$ m/l	DMF : 27 + toluène : 40	60	5,5 j	16
16 A	20	40	0,40 g $0,985.10^{-2}$ m/l	Ethanol : 40 + benzène : 40	60	17 h 23 h 5 j	0,84 1,13 3,14
81	15	20	0,40 g $1,26.10^{-2}$ m/l	Eau : 80 DBS : 1 g	40	15 h 21 h 88 h	7,4 9,9 33
80	30	40 + 3,7 g cyclohex	0,80 g $1,26.10^{-2}$ m/l	Eau : 160 DBS : 2 g	40	88 h	52
14 A	0	35	0,40 g $1,14.10^{-2}$ m/l	DMF : 80	60	4 j	ε
8 A	0	30	0,20 g $0,76.10^{-2}$ m/l	Ethanol : 40 Benzène : 40	60	2 j	0,37
85	20	0	0,07 g $4,66.10^{-3}$ m/l	Ethanol : 20 Benzène : 20	40	5 j	35

Tableau 13

caractéristiques du polybutadiène. Dans ce milieu (DMF + toluène) le butadiène peut donc copolymériser avec le phénylacétylène.

Quelles que soient les conditions expérimentales, les spectres IR des produits obtenus confirment la présence des deux motifs dérivés des monomères, avec une prédominance nette des séquences de polyphénylacétylène. Nous avons essayé d'obtenir des copolymères plus riches en motifs butadiène, par addition d'un cocatalyseur adéquat. Différentes publications signalent que si la polymérisation du butadiène par les sels de rhodium est effectuée en présence de 16 moles de cyclohexadiène pour 1 atome-gramme de rhodium, la vitesse de polymérisation du butadiène s'accroît considérablement. Après avoir constaté que, dans les mêmes conditions, la polymérisation du phénylacétylène employé seul n'est pas modifiée, nous avions espéré accroître la richesse en motifs butadiène de notre copolymère par adjonction de cyclohexadiène. Effectivement le rendement de l'essai N° 80 est supérieur à celui que l'on observe en l'absence de cet additif (N° 81). L'étude approfondie des deux variétés de copolymères mettra en évidence l'enrichissement en butadiène du N° 80.

Les motifs butadiène des produits obtenus par copolymérisation présentent toujours la structure trans 1,4.

IV - Etude du copolymère

1) Fractionnement

Comme il n'est pas possible de trouver des solvants vraiment sélectifs des deux homopolymères, en raison sans doute de la petitesse de leurs masses moléculaires, nous avons eu recours à la technique du fractionnement par précipitation.

Nous l'avons utilisée pour les copolymères N° 80 et 81

obtenus dans des conditions expérimentales comparables, avec et sans cocatalyseur. Le couple solvant-précipitant le plus favorable s'est révélé être le couple chloroforme-méthanol. Le détail des opérations est le même que celui du fractionnement du polyphénylacétylène, décrit au cours du Chapitre I.

Les produits sont mis en solution dans le chloroforme à la concentration d'environ 5 %, puis on additionne très progressivement le méthanol. On obtient ainsi 7 fractions pour le copolymère N° 80 et 8 pour le N° 81. Ensuite, un très large excès de méthanol ne provoque plus aucune précipitation; cependant des produits restent encore en solution; on les isole par évaporation sous pression réduite.

Le Tableau 14 rassemble les données essentielles de ces fractionnements.

2) Masses moléculaires moyennes en nombre des différentes fractions

De même que pour le phénylacétylène, nous avons déterminé les masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ au moyen du tonomètre Mechrolab, modèle 302, en utilisant comme solvant le chloroforme.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 14 . Les fractions F_1, F_2, F_3, n'ayantpu être dissoutes à des concentrations suffisamment élevées, échappent à cette méthode.

Copolymère N° 80

N° fraction	γ	% en poids de chaque fraction	$\overline{M}_n$	% polyphényl-acétylène dans le copolymère
F_1	0,28	41,3	5060	8,4
F_2	0,302	1,44	5060	12,2
F_3	0,388	13,80	3090	12,3
F_4	0,48	20,60	2720	15
F_5	0,57	3,70	2070	13,4
F_6	0,66	2,23	2020	16,1
F_7	0,73	2,50	1980	46
reste en solution	0,915	14,43	-	-
Copolymère brut	-	-	1890	20,1

Copolymère N° 81

F_1	0,216	29,1	(*)	41,5
F_2	0,231	7,7	"	> 90
F_3	0,273	19,36	"	58,8
F_4	0,333	15,42	8320	64,4
F_5	0,412	9,44	6120	60
F_6	0,500	2,74	3620	-
F_7	0,592	6,85	2950	52,5
F_8	0,704	0,86	1620	45
reste en solution	0,886	8,53	-	-
Copolymère brut	-	-	2150	58

(*) : difficilement soluble

Tableau 14

3) Evaluation de la composition des copolymères

a) rejet d'une méthode utilisant la spectro-photométrie UV

Bien que les polyphénylacétylènes possèdent une bande caractéristique entre 240 et 250 mμ, correspondant à l'absorption par le noyau benzénique, nous n'avons pu l'utiliser pour le dosage des motifs qui le contiennent dans le copolymère. En effet, il est connu que les doubles liaisons environnantes ont une très grande influence sur le coefficient d'absorption ε de ce groupe.

Dans le cas du copolymère, selon que le voisinage du noyau benzénique est constitué par des maillons de polyphénylacétylène en nombre d'ailleurs variable, ou par des motifs dérivés du polybutadiène qui sont dénués de doubles liaisons conjuguées, l'intensité de la bande varie considérablement, cela indépendamment de la concentration de la solution en motifs du polyphénylacétylène.

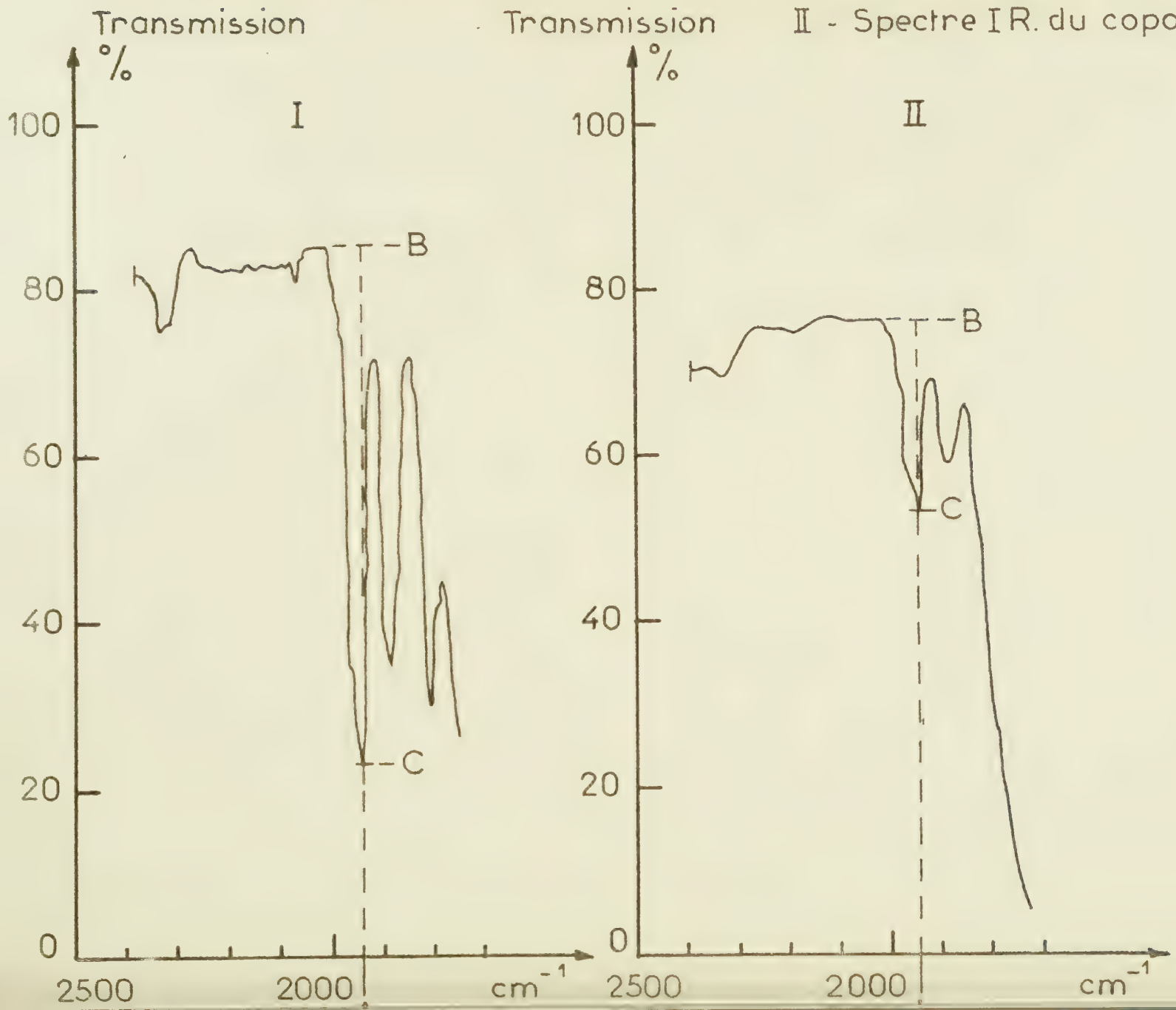
b) adoption d'une méthode par absorption infra-rouge

Nous avons comparé les spectres IR d'un polybutadiène trans 1,4 préparé avec le chlorure de rhodium en émulsion et d'un polyphénylacétylène afin de rechercher une longueur d'onde qui correspondrait à une absorption spécifique de l'un des deux homopolymères. Nous avons constaté que la bande du polyphénylacétylène, à 1940 cm^{-1}, est caractéristique du noyau aromatique monosubstitué, car dans cette région le polybutadiène a une absorption nulle. Comme cette bande est de faible intensité nous avons dû recourir à des concentrations de

Fig. 32 Détermination de la composition du copolymère

I - Spectre I R. du polyphénylacétylène

II - Spectre I R. du copolymère



l'ordre de 3 % dans le tétrachlorure de carbone, et nous avons employé des cellules assez épaisses (5 mm). L'appareil utilisé est le Perkin-Elmer, Infracord 237.

La détermination du pourcentage de phénylacétylène dans chaque fraction du copolymère a pu être effectuée, sur des solutions de concentrations connues (voisines de 3 %). Une solution d'homopolymère a été prise comme référence.

La loi de Lambert et Beer s'écrit :

$$\log\left(\frac{I_o}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

dans laquelle : ε est le coefficient d'absorption exprimé en $mole^{-1} \cdot litre \cdot cm^{-1}$

c la concentration en mole par litre

d l'épaisseur de la cellule en cm

I_o représente l'intensité de la lumière qui traverse la solution, en absence de toute absorption. Elle est mesurée par la longueur AB, qui donne la valeur de l'intensité lumineuse correspondant à la ligne de base.

I représente l'intensité de la lumière transmise au maximum de la bande d'absorption. Elle est mesurée par AC :

$$\log\left(\frac{I_o}{I}\right) = \log\left(\frac{AB}{AC}\right)$$

Si on calcule cette valeur pour le polyphénylacétylène seul, et pour le copolymère, en faisant les corrections pour se rapporter à une concentration identique de 3 % exactement, on trouve :

$$\frac{\log\left(\frac{I_o}{I}\right) \text{ copolymère}}{\log\left(\frac{I_o}{I}\right) \text{ homopolymère}} = \frac{\varepsilon\, c_1\, d}{\varepsilon\, c_2\, d} = \frac{c_1}{c_2}$$

c_1 et c_2 représentent la concentration molaire en motifs du phénylacétylène dans les solutions. Comme la masse moléculaire d'un motif est une constante, $\frac{c_1}{c_2}$ représente également le rapport du nombre de ces motifs.

Comme d'autre part, c_2 = 100 %, $\frac{c_1}{c_2}$ donne directement le pourcentage en motifs dérivés du phénylacétylène dans le copolymère.

- Sur le schéma 32 figurent à titre d'exemple les spectres d'absorption IR d'un homopolymère et d'un copolymère dans la zone comprenant le pic choisi comme référence.

Cette méthode conduit à des résultats très reproductibles.

Le calcul précédent a été effectué pour chacune des fractions des copolymères : les résultats sont consignés dans le Tableau 14.

- Les 4 premières fraqtions du copolymère N° 81 étant peu solubles dans le tétrachlorure de carbone, nous avons dû les diluer dans du bromure de potassium solide, suivant un procédé classique. Nous avons pu avoir une valeur approximative du pourcentage des deux motifs dans chacune de ces fractions en comparant dans leurs spectres l'intensité relative du pic à 960 cm^{-1} caractéristique des motifs du polybutadiène 1,4 trans, et du pic à 695 cm^{-1}, caractéristique des motifs du polyphénylacétylène.

Cette méthode a été vérifiée sur les spectres de plusieurs étalons réalisés en mélangeant des quantités connues des deux homopolymères. La précision n'est pas très grande : cette méthode est seulement semi-quantitative, car l'homogénéité du mélange dans une pastille est bien moins bonne qu'au sein d'une solution, et la diffusion beaucoup plus forte.

On constate que,mise à part la fraction N° 2 constituée par du polyphénylacétylène presque pur, les concentrations relatives de chaque motif diffèrent assez peu de celles que l'on trouve pour les autres fractions du N° 81.

4) Interprétation des résultats

Microstructure du copolymère

Le Tableau 14 montre que l'addition de cyclohexadiène au début de la polymérisation provoque une augmentation importante de la proportion de motifs dérivés du butadiène : elle passe de 42 à 80 %.

Diverses observations confirment que l'on se trouve en présence d'un copolymère et non d'un mélange d'homopolymères. En effet, les fractions obtenues à l'aide du couple chloroforme -alcool ne sont jamais des homopolymères purs. Par ailleurs, ainsi que nous l'avons signalé au § 2 précédent, la polymérisation du phénylacétylène seul conduit à des fractions solubles dans l'alcool; or, elles sont absentes ici.

Enfin dans certains milieux (DMF + toluène), le butadiène seul ne se polymérise pas, alors qu'en présence de phénylacétylène et dans les mêmes solvants, on obtient un produit qui contient ses motifs.

A vrai dire, les copolymères que nous avons obtenus sont très dispersés en masse moléculaire et en composition.

L'étude relatée ci-dessus ne nous fournit jusqu'à présent aucune indication sur la structure du copolymère, c'est-à- dire sur le mode d'enchaînement statistique ou séquencé des motifs élémentaires.

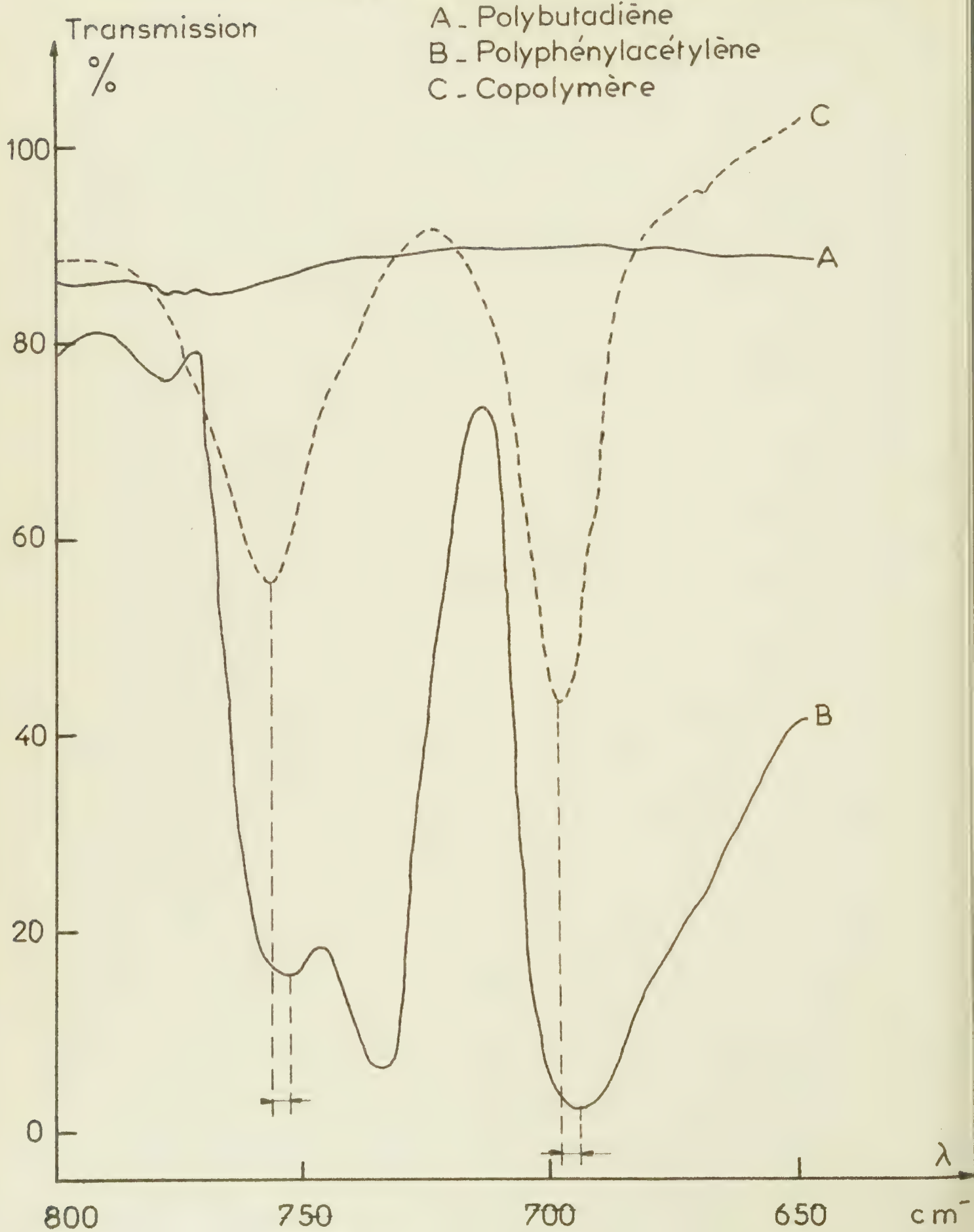
Dans un copolymère séquencé, le nombre de jonctions entre les deux motifs étant peu élevé, elles ne peuvent être détectées par infra-rouge. Au contraire, dans un copolymère statistique, les jonctions entre motifs différents sont très nombreuses, et se traduisent par un déplacement de certaines bandes d'absorption. Le spectre du copolymère n'est plus alors la somme de ceux des deux homopolymères, Pour mettre de telles modifications en évidence, il est nécessaire d'employer un spectrophotomètre perfectionné étalant beaucoup le spectre.

Nous avons utilisé celui de Perkin-Elmer, modèle 125 pour comparer les spectres respectifs de trois produits dilués dans du bromure de potassium : le polyphénylacétylène et le polybutadiène polymérisés tous deux sous l'action des sels de rhodium, et un copolymère. Nous voyons immédiatement que certaines bandes du polyphénylacétylène se déplacent de façon notable.

Spectre des homopolymères	Spectre de notre produit
1484	1492
1152	1156
1025	1030
	1050 : nouvelle bande

Tableau 15 - Longueurs d'onde au maximum d'absorption (cm^{-1})

Fig.33 Comparaison des spectres I. R.



A l'intérieur de la zone comprise entre 650 et 800 cm^{-1}, l'absorption est totalement bouleversée, ainsi que le montre le schéma 33.

Le chlorure de rhodium provoque donc la formation d'un copolymère statistique du phénylacétylène et du butadiène.

* * *

* * * *

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS

I - Mécanismes proposés pour les polymérisations du butadiène par les sels de rhodium

1) En émulsion

Dans le domaine des polymérisations, celle en émulsion du butadiène sous l'action des sels des métaux du groupe VIII fait partie d'une catégorie nouvelle. Son mécanisme n'est pas en effet du type radicalaire classique, comme on s'y attendrait puisqu'elle a lieu en émulsion aqueuse. Cette affirmation est basée sur le fait que les inhibiteurs de polymérisation radicalaire tels que le diphényl-N,N'-p-phénylène diamine, le phényl-N-β-naphtylamine, et le bis-ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4-phénylméthane [16], sont sans action. Ces résultats sont confirmés par divers auteurs [14,16,70,71]. Ils sont en accord aussi sur la grande stéréorégularité (99 % trans 1,4) du polybutadiène obtenu. Rappelons que la microstructure d'un polybutadiène obtenu en émulsion suivant un mécanisme radicalaire, sous l'action de l'azo-bisisobutyronitrile [17] est la suivante :

trans 1,4	:	66 %
cis 1,4	:	17 %
1,2	:	17 %

Etant donnée la nature protonique du milieu, des mécanismes anionique ou cationique classiques sont également à écarter [20].

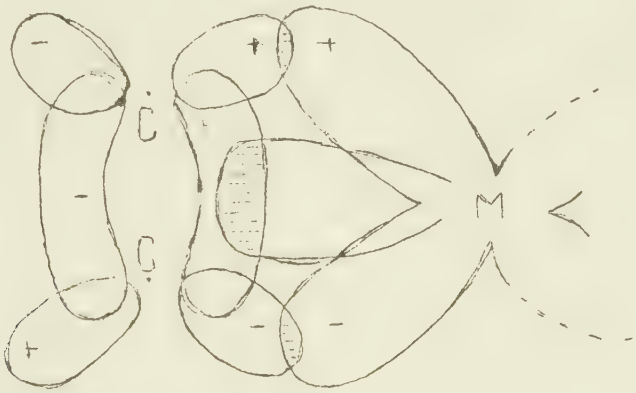
Il faut admettre l'existence d'une forme active différente d'un radical ou d'un ion, qui soit responsable de la croissance du polymère et de sa stéréorégularité : c'est

ainsi que la plupart des auteurs [20,51,52,70,72] envisagent un complexe de coordination entre Rh et le diène.

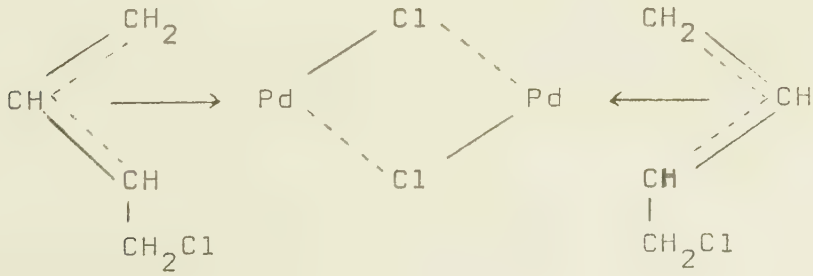
Deux hypothèses ont été envisagées sur la nature de ce complexe :

- Pour certains, il s'agit d'un complexe π classique [73] englobant le métal et une seule des doubles liaisons du butadiène.

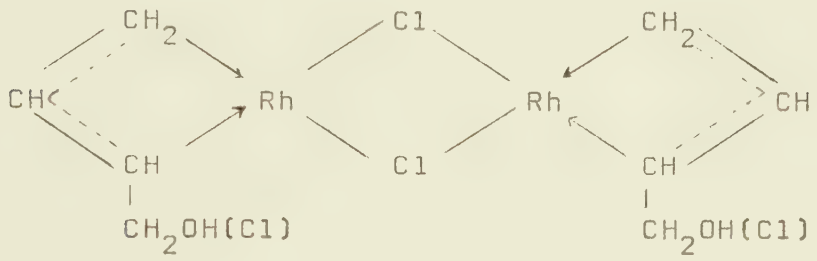
Cela explique la stéréorégularité de la réaction, puisque, dans ce cas, l'oléfine est attachée au métal dans une position rigoureusement définie. En effet les électrons π de la double liaison forment une liaison s avec les orbitales s du métal, tandis que les orbitales d recouvrent en retour les orbitales s des atomes de carbone.



- D'autres publications envisagent plutôt un complexe du type π allylique, qui fait participer 3 atomes de carbone à la liaison diène-métal. La structure en a été établie par ROBINSON et SHAW [74] dans le cas du complexe entre le palladium et le butadiène :

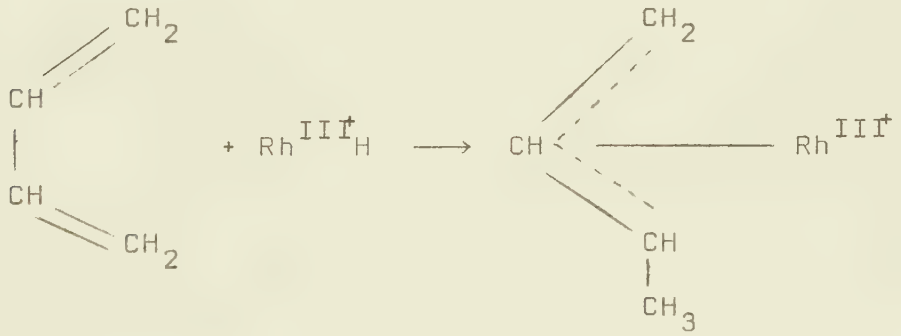


Cette hypothèse a été adoptée par une équipe soviétique [52] qui assigne à ce complexe la formule :

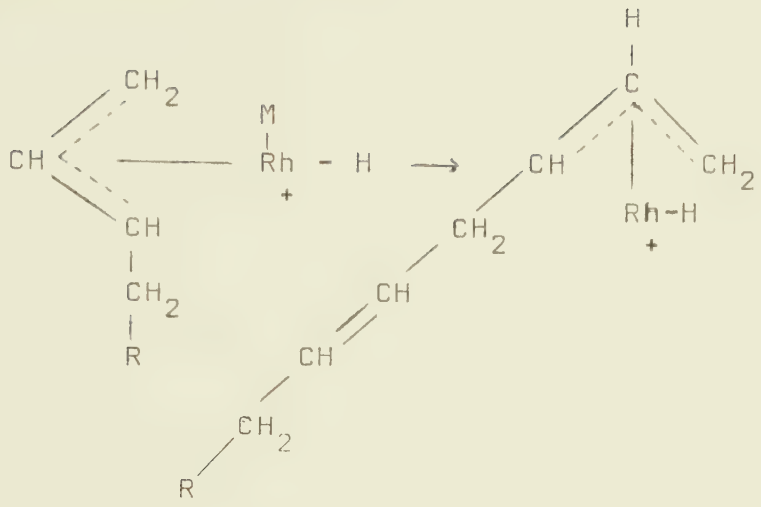


2) En solution homogène

Au cours de l'oligomérisation du butadiène par le nitrate de rhodium en milieu de diméthylformamide [75], le mécanisme proposé fait intervenir un hydrure de rhodium, $Rh^{III}H$. L'amorçage peut s'envisager de la façon suivante, en faisant appel à un complexe de type π allylique :



Puis la propagation a lieu par insertion d'un monomère et formation d'un nouveau complexe π :



Dans le cas de la polymérisation du butadiène par le nitrate de rhodium, en milieu alcoolique, les auteurs [76] envisagent également un mécanisme par coordination, mais de type radicalaire. Ils basent cette hypothèse sur l'apparition d'un signal, en résonance paramagnétique électronique.

II - Autres monomères

Le pipérylène ou pentadiène-2,4 est jusqu'ici le seul autre diène capable de se polymériser à l'état pur en émulsion, sous l'action des /de rhodium/ sels par un mécanisme non radicalaire. Les homopolymères obtenus sont de faible masse moléculaire. Le pipérylène a également la propriété de copolymériser avec le butadiène et jusqu'à nos travaux, c'était le seul cas de copolymérisation avec ce monomère sous l'action des sels de rhodium, qui ait jamais été observé [20].

Les autres diènes, même ceux de structure très voisine, comme l'isoprène, ne se polymérisent pas, de même que le

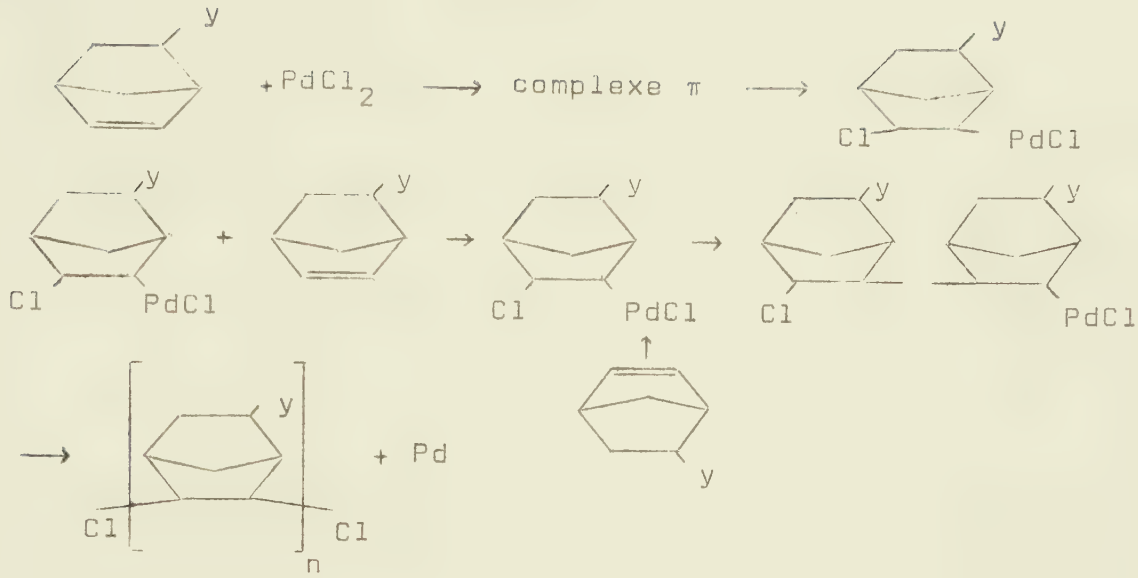
cyclooctadiène, le diméthyl-2,3 butadiène, le cyclohexadiène, etc...

Les monomères vinyliques se comportent de façon différente. Le styrène, par exemple, ne se polymérise qu'en présence d'oxygène : la réaction est alors de type purement radicalaire, puisque la présence de benzoquinone suffit à l'inhiber totalement [20]. Le chlorure de palladium provoque également la formation de polymère, avec un rendement élevé, mais toujours par action de radicaux libres [21]. Le chlorure de rhodium provoque également la polymérisation du méthacrylate de méthyle suivant le même mécanisme [21].

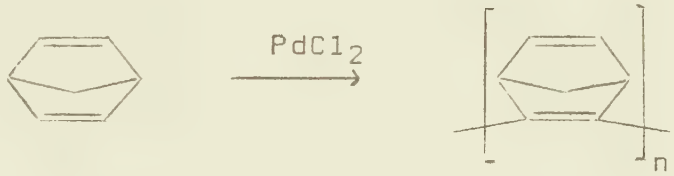
Ces monomères [21] copolymérisent entre eux, mais toujours suivant le mode radicalaire classique. BERGER et YOUNGMANN expliquent l'apparition des radicaux par la formation d'un complexe entre le monomère et les métaux de transition, suivie d'une réaction d'oxydo-réduction intramoléculaire.

MICHELOTTI et ses collaborateurs [77,78] font état de la polymérisation du norbornène de formule:

en milieu alcoolique par les sels trivalents d'iridium, d'osmium et de ruthenium. RINEHART et SMITH [79] ont réalisé la polymérisation en émulsion de norbornènes substitués, avec ouverture du cycle, par le chlorure d'Ir^{III}, puis ROBERT G. SCHULZ [80] a donné le mécanisme de polymérisation de ces systèmes par le chlorure de palladium, sans ouverture du cycle.



Le norbornadiène se polymérise également sans ouverture du cycle :



NATTA et son équipe [81] ont découvert que le chlorure de rhodium en émulsion aqueuse provoque également la polymérisation du cyclobutène. Comme il est établi que ce monomère est inactif vis-à-vis de promoteurs de type cationique, anionique "classique",ou radicalaire, Natta conclut à l'existence dans ce cas, d'un mécanisme anionique "coordonné".

III - Polymérisation du phénylacétylène

Les deux paragraphes précédents montrent à quel point le problème du mécanisme des polymérisations provoquées

par les sels des métaux du groupe VIII a soulevé d'intérêt, et le nombre d'hypothèses qui ont été avancées.

De notre côté, nous avons essayé d'expliquer ce qui se passe dans le cas de monomères porteurs de triplesliaisons, ce problème n'ayant jamais été abordé jusqu'ici.

1) Hypothèses concernant la nature de l'espèce active

a) rejet d'un mécanisme radicalaire

α) addition de capteurs de radicaux : Nous avons effectué trois polymérisations du phénylacétylène sous l'influence du chlorure de rhodium :

- la première en présence de quinone,
- la seconde en présence de diphénylpicrylhydrazile,
- la troisième, essai témoin, ne comportait aucun capteur de radicaux.

Dans ces trois cas, les rendements au bout du même temps sont identiques. Si les substances qui détruisent les radicaux libres n'ont aucune influence, il est légitime d'en conclure que la polymérisation ne procède pas d'un mécanisme radicalaire classique.

β) résonance paramagnétique électronique : Les spectres de RPE du catalyseur en solution, avant et après l'addition du monomère, ont été comparés.

Conditions expérimentales :

- Benzène . . . : 1 cm^3
- Ethanol . . . : 1 cm^3
- $RhCl_3$ . . . . : 3,5 mg
- Phénylacétylène: 1) 0,1 cm^3
  2) 1 cm^3

T = -130°C

Avant l'introduction du phénylacétylène, on observe un signal asymétrique de largeur environ 2 gauss qui correspond à 10^{16} spins/cm^3 de solution.

Nous avons fait deux expériences différentes, l'une avec 0,1 cm^3 de monomère, l'autre avec 1 cm^3. Dans les deux cas, l'addition du phénylacétylène ne provoque aucun changement dans l'intensité et la forme du signal.

Ensuite, les tubes de mesure sont réchauffés à la température ordinaire et on attend qu'une coloration brun foncé signale le commencement de la polymérisation. On les refroidit encore une fois à - 130°C, et on observe que le signal n'a toujours pas changé.

Le fait que cette expérience soit négative ne permet pas d'exclure absolument la présence de radicaux libres. Il peut en effet s'en former, mais de vie moyenne très brève. Nous nous trouvons toutefois devant un cas très différent de celui du la polymérisation du butadiène catalysée par le nitrate de rhodium dans l'éthanol [76]. OCHIAI et ses collaborateurs observent alors un changement important de l'intensité du signal RPE au cours du temps, et peuvent conclure à un mécanisme radicalaire.

b) rejet des mécanismes anionique et cationique

Un mécanisme cationique est invraisemblable car les charges positives portées par les chaînes actives seraient neutralisées par les anions hydroxyles contenus dans le milieu. D'autre part étant donné l'acidité des solutions (pH : 2,5), nous ne pouvons pas non plus admettre la présence de carbanions dûs à un mécanisme anionique classique.

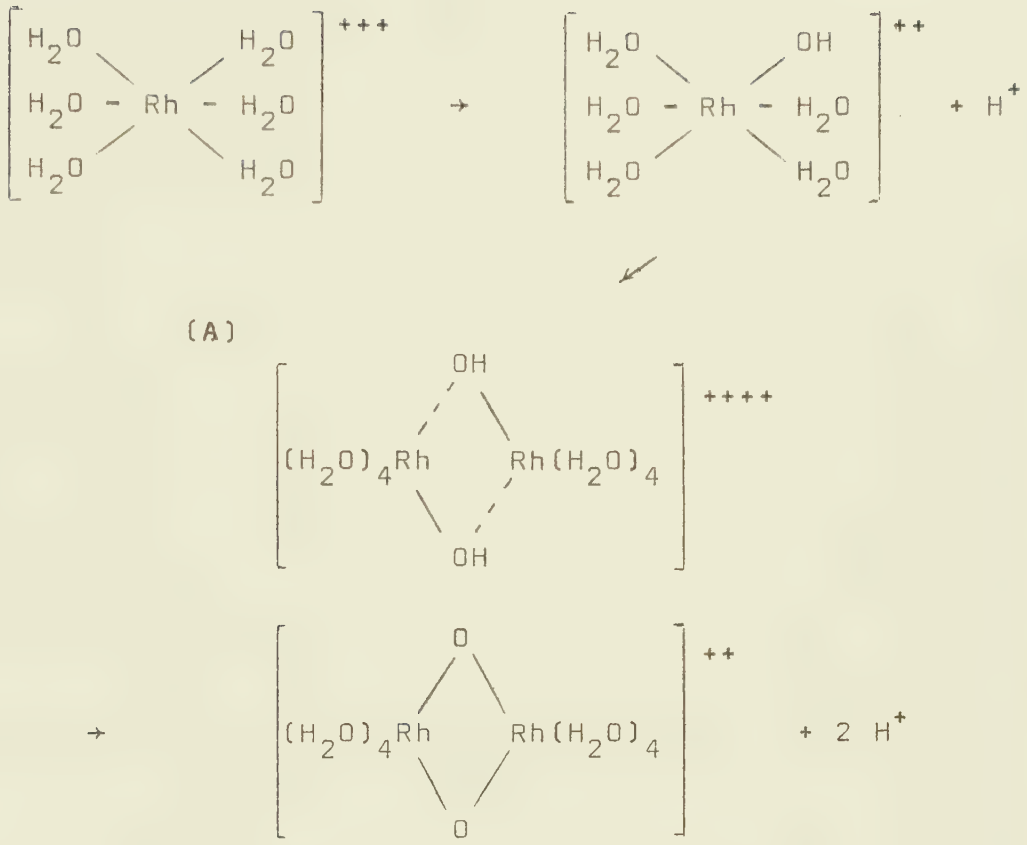
L'extrémité active des molécules en cours de croissance doit donc porter un atome de rhodium, lui-même complexé par le monomère.

2) Tentatives de mise en évidence de la formation d'un complexe

Les premières polymérisations ayant été effectuées dans un dilatomètre d'acier inoxydable, nous avons tout d'abord examiné le rôle éventuel de l'acier au cours de ces réactions. Il était en effet plausible d'envisager une réduction du chlorure de Rh^{III} à une valence inférieure par le fer. Certains auteurs [82] avaient d'ailleurs remarqué que la polymérisation du styrène n'avait lieu que dans des récipients d'acier. C'est pour cela que nous avons construit un dilatomètre en Pyrex; les vitesses de réaction observées avec cet appareil sont identiques à celles que l'on observe dans un dilatomètre en acier. Ce facteur n'a donc pas d'influence sur les phénomènes qui nous intéressent.

A - ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLUTIONS AU COURS DE LA POLYMERISATION

Les solutions des sels de rhodium trivalent relèvent d'une chimie compliquée, ce qui rend l'interprétation des mesures électriques très délicate . En ce qui concerne les perchlorates par exemple, FORRESTER et AYRES [83] suggèrent la formation de quatre hydrates complexes différents :



Le chlorure de rhodium [84] en solution dans l'eau réagit sur celle-ci pour former un complexe dans lequel OH^- et Cl^- sont liés au métal par coordinence.

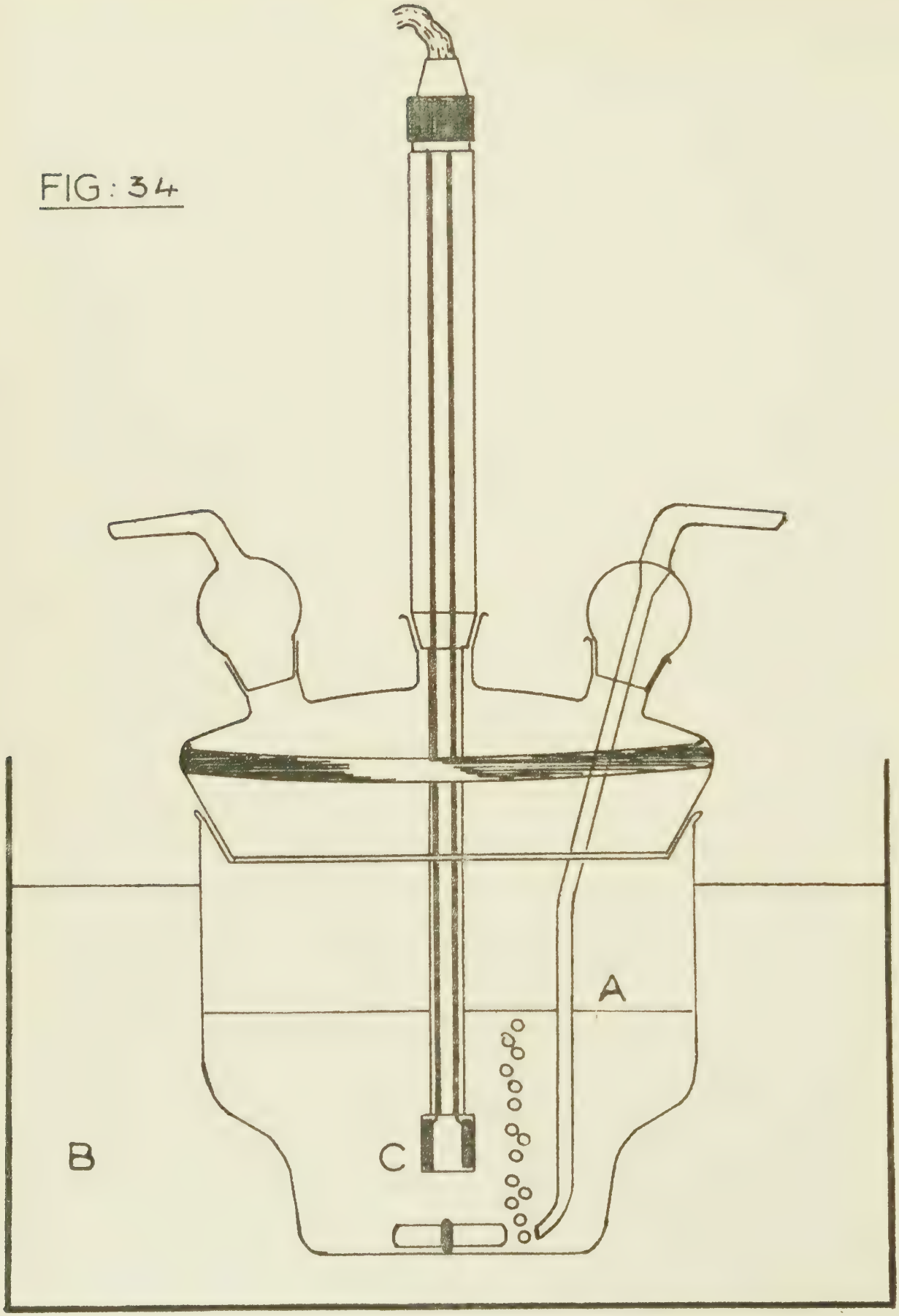
$$RhCl_3 + 3\ H_2O \rightleftharpoons H_3\left[RhCl_3(OH)_3\right]$$

Puis ce composé de couleur brun-rouge, évolue et se transforme finalement en $\left[Rh(H_2O)_6\right]^{+++} 3\ Cl^-$, jaune.

D'autre part, les mesures de pH [85] mettent en évidence une libération d'acide chlorhydrique, due à la réaction :

$$RhCl_3 + H_2O \rightleftharpoons RhCl_2OH + HCl$$

FIG: 34



Nous ne possédons pas de données bibliographiques en ce qui concerne les solutions de chlorure de rhodium dans d'autres solvants comme l'éthanol ou le diméthylformamide, mais elles doivent être tout aussi compliquées, car l'hydrolyse du sel ainsi que le pouvoir réducteur du milieu provoquent de multiples réactions secondaires.

Dans ces conditions il serait illusoire d'utiliser les mesures de pH pour mettre en évidence la formation éventuelle d'acide chlorhydrique qui serait due à une réduction de Rh^{III} par le phénylacétylène, puisque le pH des solutions de chlorure de rhodium varie même s'il est seul.

a) résistance des solutions

La formation d'un complexe entre le métal et le monomère doit également entraîner un changement de la résistance de la solution. Mais les différentes espèces résultant de l'hydrolyse des sels de rhodium provoquent une variation de cette grandeur, en l'absence du monomère. Nous avons donc suivi cette variation au cours du temps en la comparant aux résultats d'expériences parallèles effectuées avec addition de monomère.

Description de l'appareillage utilisé

Les solutions sont introduites dans le récipient représenté Figure 34. Une tubulure (A) plongeant au sein du liquide, amène un courant d'argon, de façon à opérer en atmosphère inerte. Comme la température a une grande influence sur la conductivité ionique, nous avons placé le récipient dans un bain d'huile (B) thermostaté à 30°C.

Une électrode combinée formée essentiellement de deux plaques métalliques parallèles d'une surface de 25 mm^2,

écartées de 4 mm, est reliée à un conductomètre Metrohm E 382. La résistance mesurée est celle du volume de solution compris entre les plaques métalliques.

Résultats des mesures

Nous avons suivi deux voies différentes :

1er. Procédé : Après avoir suivi la résistance de la solution de promoteur jusqu'à ce qu'elle ne varie plus, on ajoute le monomère. A titre de comparaison, une expérience précisée plus loin a été faite en remplaçant le phénylacétylène par une quantité équivalente d'un liquide de formule et de constante diélectrique voisines : le benzène.

Initialement, les deux effets sont identiques; par la suite le témoin reste stable. Il est donc légitime d'admettre que seules les modifications dues aux réactions chimiques du phénylacétylène entrent en jeu.

Précisions techniques :

Composition du mélange initial :

On prépare simultanément deux solutions contenant chacune :

- Benzène : 20 cm^3
- Ethanol : 20 cm^3 T = 30°C
- $RhCl_3$: 0,0688 g

La composition du mélange expérimenté correspond à celui qui nous a permis d'établir la courbe dilatométrique représentée sur la Figure 15. Ce solvant correspond également au point D de la Figure 24.

Fig. 35 Variation de la résistance des solutions de $RhCl_3$ en fonction du temps

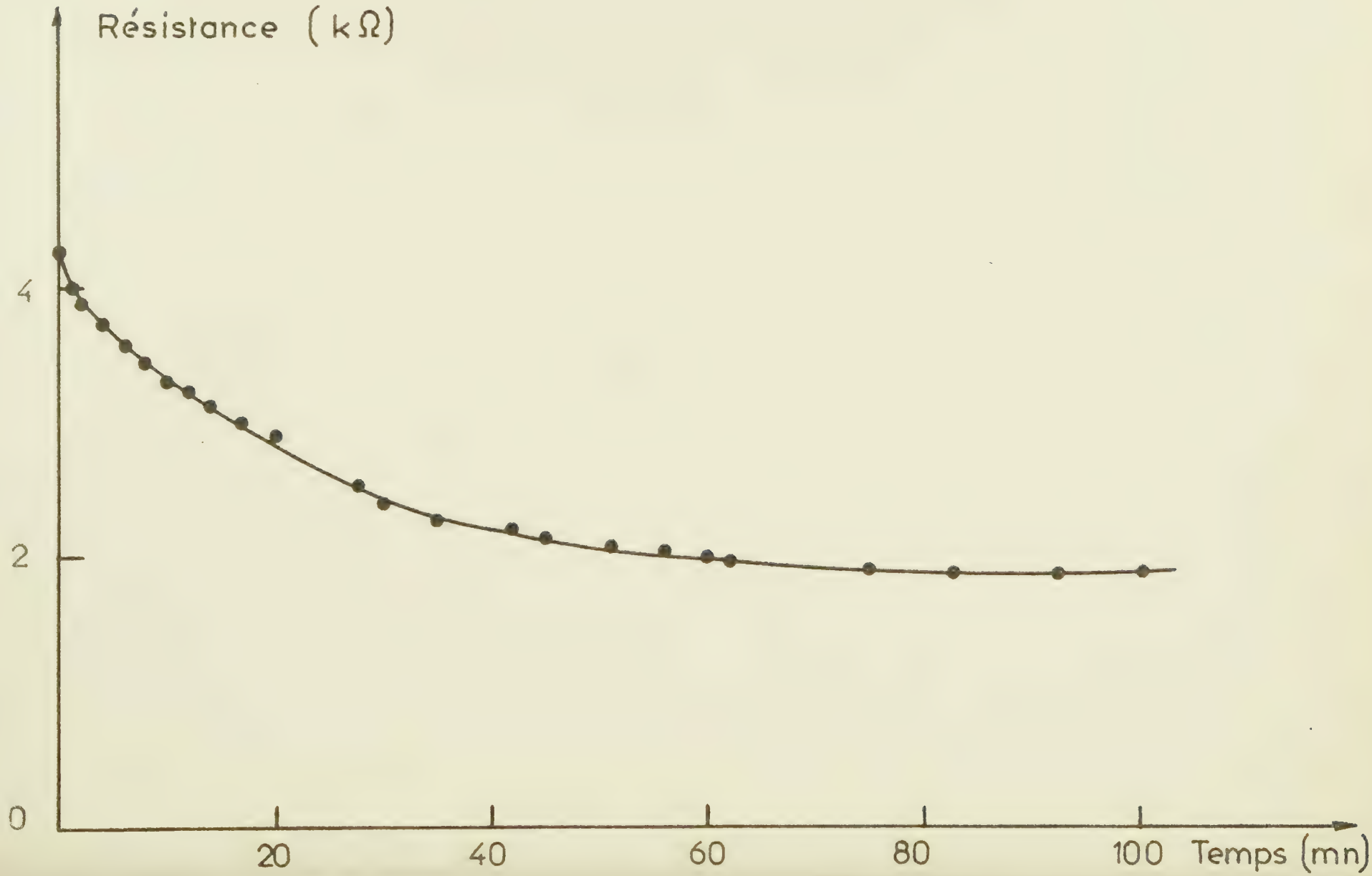
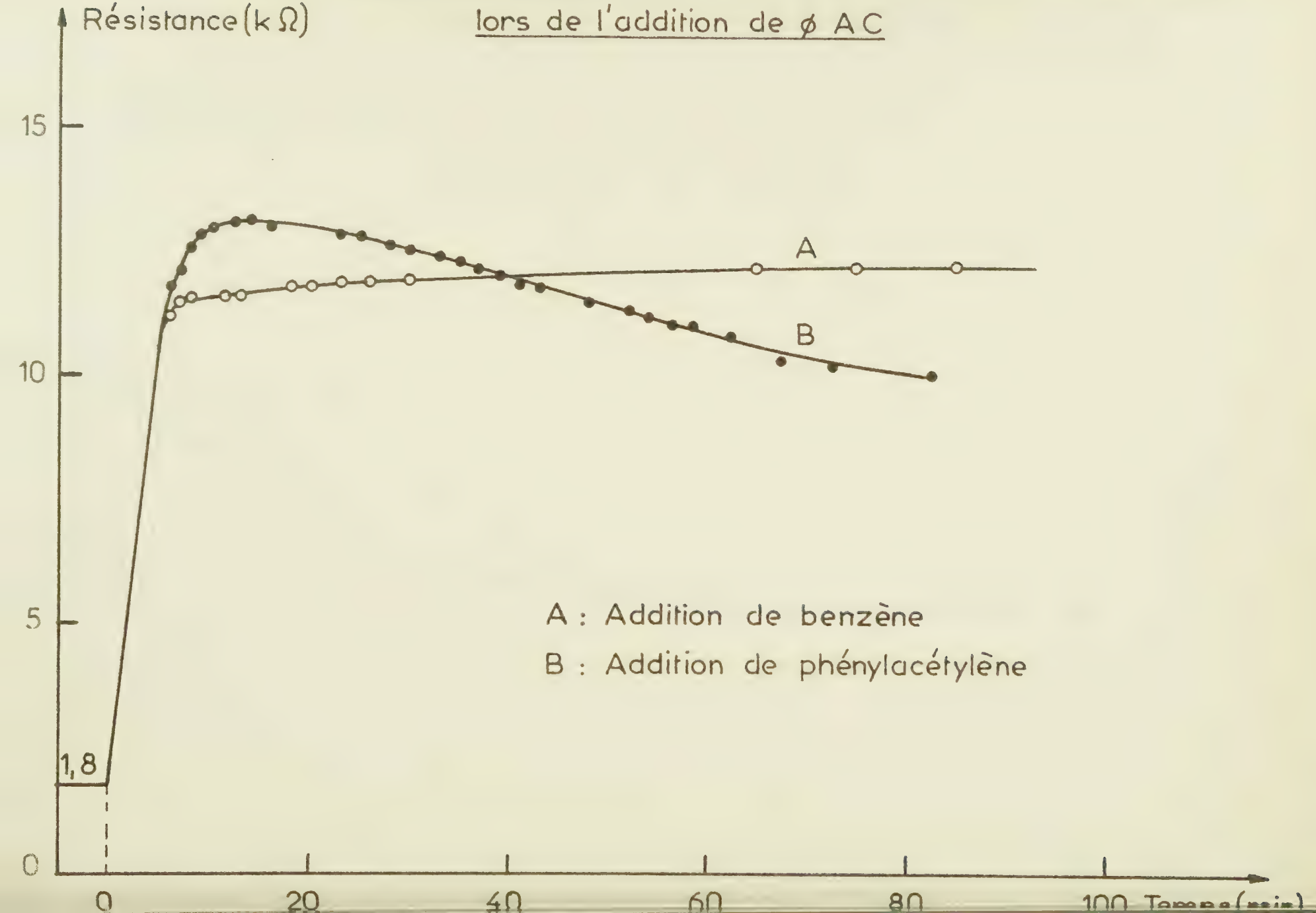


Fig. 36 Variation de la résistance des solutions de $RhCl_3$ lors de l'addition de ø AC



Lorsque la résistance de cette solution ne varie pratiquement plus R = 1,8 kΩ , ce qui demande environ 1 h 30 (Figure 35), on ajoute à l'une :

- 20 cm^3 de benzène (Figure 36 A) thermostaté à 30°C.

et à l'autre : - 20 cm^3 de phénylacétylène (Figure 36 B) thermostaté à 30° C.

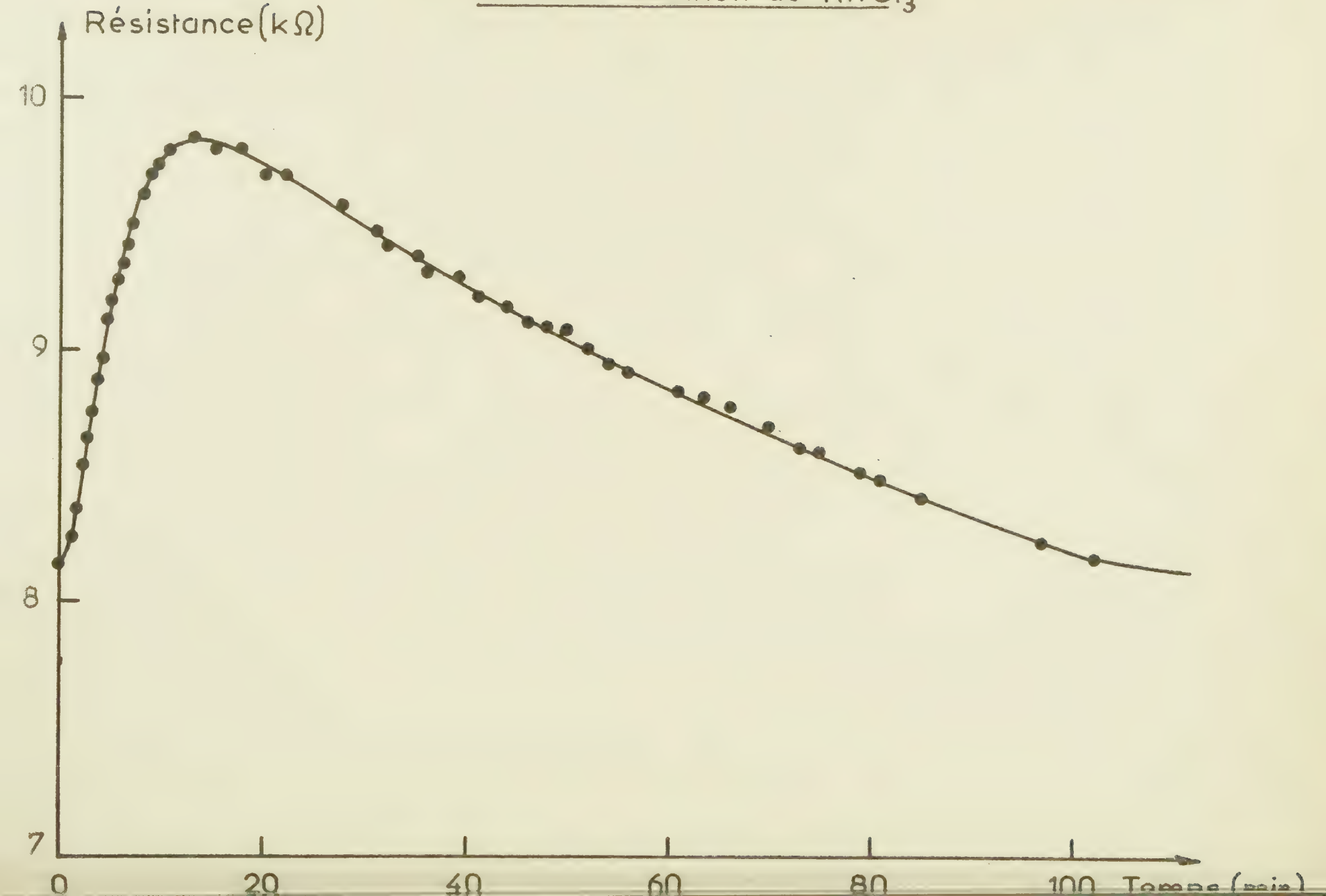
L'addition de benzène provoque une augmentation considérable de la résistance ;de 1,8 kΩ elle passe à 11,2 kΩ (Figure 36 A); ensuite celle-ci ne varie plus beaucoup , puisque au bout de 5 heures, elle a une valeur de 12,2 kΩ. Cette multiplication par 6 pour une dilution d'un tiers est due sans doute à une rétrogradation de l'ionisation.

L'addition de phénylacétylène provoque une augmentation de même ordre : la résistance augmente brusquement jusqu'à 12 kΩ environ; mais ce qui est nouveau, elle continue à croître un peu pendant une dizaine de minutes jusqu'à 13,2 kΩ (Figure 36 B). Simultanément, pendant ces dix premières minutes, la vitesse de polymérisation, on l'a vu page 38 est rigoureusement constante. Il est possible que l'augmentation de la résistance soit due au fait que les ions, maintenant liés à des macromolécules,sont moins mobiles.

Enfin, la résistance décroît lentement de 30 % en 1 heure.

2e. Procédé : Nous avons étudié la conductivité du milieu en nous plaçant dans les mêmes conditions que lors des expériences dilatométriques, c'est-à-dire en ajoutant en dernier la solution de catalyseur thermostatée dans le récipient qui contient le mélange de benzène, d'éthanol et de phénylacétylène.

Fig. 37 Variation de la résistance des solutions de ϕ AC lors de l'addition de $RhCl_3$



Précisions techniques :

Composition du mélange :

- Ethanol . . . . : 20 cm^3
- Benzène . . . . : 20 cm^3 T = 30° C
- Phénylacétylène : 20 cm^3

On lui ajoute : - $RhCl_3$ . . . : 0,0688 g dans 2 cm^3 d'éthanol

La solution de promoteur a été préparée et thermostatée assez longtemps à l'avance de façon à ce que sa conductivité ne varie plus sensiblement.

L'addition du chlorure de rhodium se traduit immédiatement par une diminution considérable de la résistance qui de l'infini passe en moins de 30 s à 8,15 kΩ. Elle augmente de façon linéaire en fonction du temps pendant une dizaine de minutes jusqu'à 9,85. Par la suite elle décroît lentement. Cette variation est représentée sur la Figure 37.

Pendant cette seconde période la vitesse de polymérisation diminue (Figure 15).

Interprétation

Au cours d'une première période, la vitesse de polymérisation est constante; c'est un fait que nous avons établi de façon rigoureuse. Cela veut dire que le nombre des molécules en cours de croissance est aussi constant. Dans ces conditions, l'augmentation de la résistance ne peut être due qu'à une diminution de la mobilité des ions Rh lorsqu'ils sont combinés à des chaînes dont la longueur croît.

Ensuite, il faut admettre que des ions plus petits se reforment. Cette transformation s'accompagne d'une diminution de la vitesse de polymérisation, ce qui signifie une désactivation corrélative des chaînes croissantes. La solution finale a une résistance plus faible que dans le cas où elle ne contient pas de monomère, et que celui-ci a été remplacé par un volume égal de benzène : 5,10 kΩ au lieu de 9,6 kΩ.

Ce ne sont donc pas les mêmes ions qui se trouvent présents. Peut-être leur degré d'oxydation est-il inférieur, et la dissociation plus importante.

b) action des réducteurs

L'action des réducteurs sur les ions trivalents du rhodium entraîne la formation d'ions divalents, monovalents, et même de rhodium métallique [86]. Ces différents degrés d'oxydation sont d'ailleurs connus depuis les travaux de BERZELIUS au siècle dernier [87].

Si le chlorure de rhodium, au cours des polymérisations qu'il provoque, subit une réaction secondaire de réduction, l'addition de réducteurs devrait entraîner des variations importantes de la vitesse de ces polymérisations. C'est ainsi que BAWN, COOPER et NORTH [75] ont constaté que les réducteurs minéraux se comportent comme des cocatalyseurs de la polymérisation en milieu homogène du butadiène si leur potentiel redox est moins négatif que celui qui correspond à la transition $Rh^{III} \rightarrow Rh^{I}$, c'est-à-dire - 1,20 V

Le chlorure cuivreux (E = - 0,153 V) provoque ainsi un accroissement notable de la vitesse.

Au contraire les réducteurs de potentiel plus négatif que - 1,20 V, tels que le chlorure manganeux (E = - 1,51 V) se comportent comme des inhibiteurs.

Les aldéhydes accélèrent la polymérisation, surtout le formaldéhyde.

Dans le cas du phénylacétylène, nous avons à notre tour étudié le rôle des réducteurs; deux polymérisations ont été suivies dans des conditions identiques, avec ou sans addition de formol. Aucune différence sensible n'a été enregistrée.

B - ETUDES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Il était tentant d'essayer de mettre en évidence la formation initiale d'un complexe entre le rhodium et le monomère. En fait, l'interprétation des résultats est aléatoire, car les réactions de polymérisation et peut-être même, d'autres encore, se produisent immédiatement, dans les conditions où nous avons opéré précédemment. Nous avons donc effectué des essais avec une concentration molaire du promoteur égale à celle du monomère (0,1 mole/l) de façon à ce que la polymérisation ne puisse se produire. Comme on va le voir, il a été impossible de conclure.

La formation d'un complexe entre le phénylacétylène et le promoteur provoque un changement important de structure au voisinage du proton acétylénique. On peut espérer que cette modification entraîne un déplacement du pic de ce proton dans le spectre de RMN. Les protons du groupement benzénique sont trop éloignés des carbones acétyléniques entrant dans la liaison pour que l'on observe des modifications qui les concernent.

Nous n'avons donc étudié que la position du pic du proton acétylénique.

a) choix d'un solvant approprié

Le méthanol et le diméthylformamide ne conviennent pas, car ils ont des bandes dans la région qui nous intéresse. Nous avons dû utiliser le diméthylsulfoxyde, qui n'absorbe pas dans cette zone. Comme, dans ce solvant, le chlorure de rhodium ne provoque pas la polymérisation du phénylacétylène, on a utilisé comme promoteur le nitrate de rhodium.

b) étude des spectres

Après avoir pris le spectre d'une solution de phénylacétylène seul dans le diméthylsulfoxyde, nous avons ajouté à celle-ci la solution de nitrate de rhodium, et pris deux nouveaux spectres :

- l'un immédiatement,
- l'autre après 15 heures.

Dans les trois cas, le pic du proton acétylénique se trouve entre 414,5 et 415,0 cycles. On ne peut tenir compte de cette variation qui est de l'ordre de la précision des mesures. On ne peut tirer aucune conclusion de ce résultat, car un complexe très labile peut s'être formé, ce qui explique qu'on ne puisse le repérer par résonance magnétique nucléaire.

3) Etude de la deuxième partie des courbes dilatométriques

Le ralentissement brutal de la vitesse de polymérisation s'explique dans l'hypothèse que le promoteur se trouve bloqué sous une forme pratiquement inactive.

Les expériences relatées page 37 la confirment, puisque l'addition d'une nouvelle quantité de promoteur au bout d'un certain temps provoque un accroissement immédiat de la vitesse, alors que l'addition de monomère n'a aucune influence sur celle-ci.

Cette inactivité du promoteur au bout d'un certain temps pouvait s'expliquer par sa fixation sur la chaîne de polymère.

- Influence de l'addition de polymère au départ, sur la vitesse de polymérisation

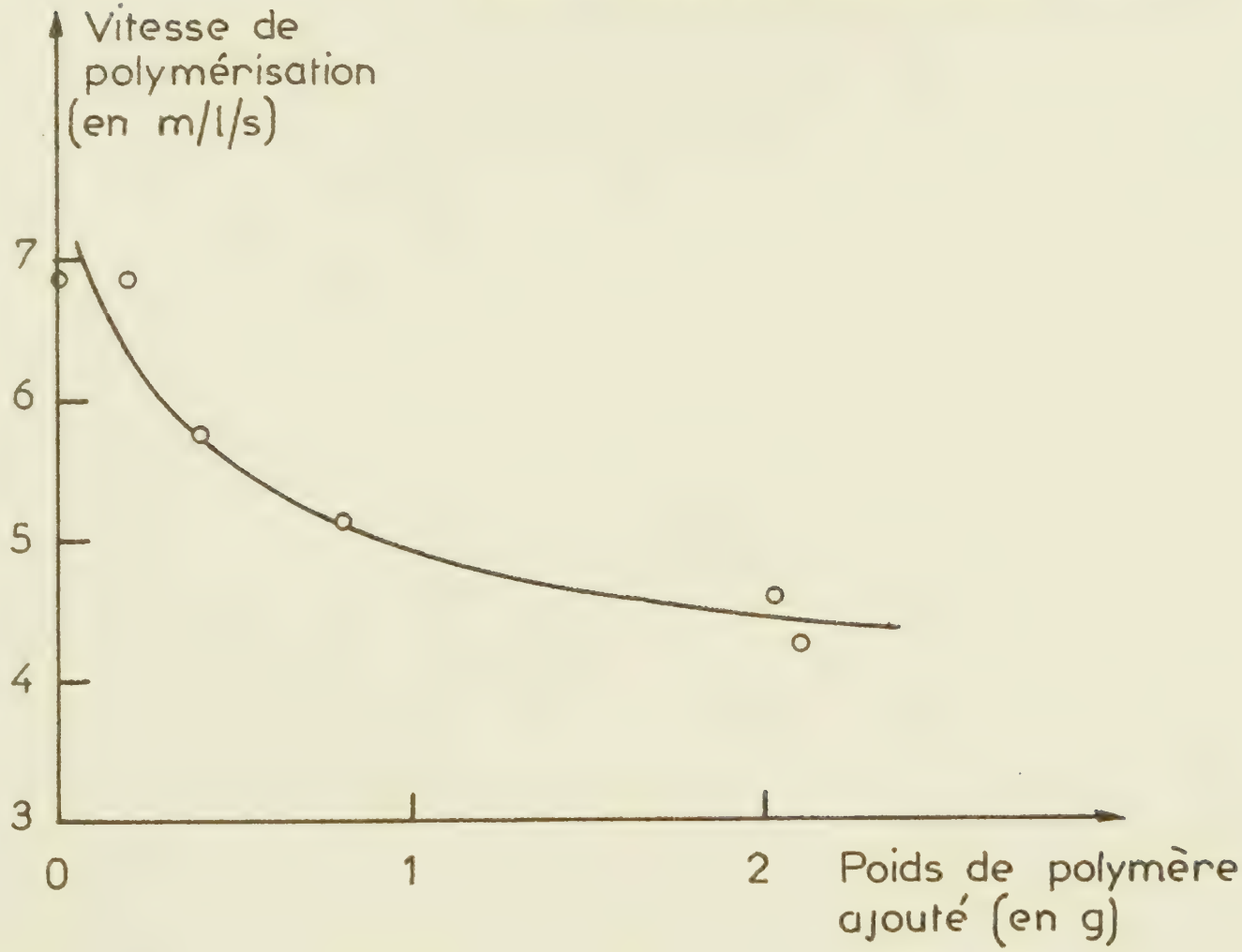
Si c'est la fixation du promoteur sur le polymère qui est responsable de la diminution de son activité, il doit suffire d'ajouter du polymère au solvant avant le début de la polymérisation pour en réduire considérablement la vitesse.

Nous avons effectué plusieurs expériences en variant les quantités de polymère ajoutées, Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Phénylacétylène . . : quantité précise, voisine de 3 moles/l
- Chlorure de rhodium : $2,96 \cdot 10^{-3}$ moles/l
- Benzène . . . . . : 23,5 cm^3
- Ethanol . . . . . : 16,7 cm^3
- Polymère . . . . . : variable

Le Tableau suivant présente les résultats obtenus. La concentration en monomère variant d'un essai à l'autre, les vitesses ont été corrigées de façon à les rapporter à une concentration uniforme de 3 moles/l.

Fig. 38 Influence de l'addition de polymère sur la vitesse de polymérisation



N°	Poids polymère g	[M] (mole/l)	V (mole/l/s) . 10^5	V corrigé . 10^5
15	0	2,87	6,55	6,85
19	0,2	2,44	5,58	6,84
18	0,4	2,78	5,33	5,75
16	0,8	2,86	4,92	5,16
17	2,03	2,78	4,26	4,60
23	2,10	2,90	4,1	4,25

Les points figuratifs de ces différentes expériences sont portés sur le graphique 38. qui représente la variation de la vitesse de polymérisation en fonction de la quantité de polymère ajouté au départ. On constate que la présence de polymère provoque une diminution de la vitesse, mais pas dans des proportions aussi importantes que le laissent supposer les courbes dilatométriques.

Le promoteur est donc partiellement bloqué par les chaînes de polymère, mais cela n'explique qu'en partie le phénomène considéré.

IV - Essai d'un mécanisme de la polymérisation du phénylacétylène par les sels de rhodium

Les expériences relatées au cours de ce Chapitre avaient pour but d'obtenir quelques renseignements fondamentaux sur le mécanisme des polymérisations que nous étudions.

En nous appuyant sur celles dont les résultats sont les plus nets et d'autre part, sur les données dilatométriques, décrites page 36, il serait bien hasardeux de proposer un mécanisme précis, mais il est tout de même possible d'en dresser une esquisse. Celle-ci aura l'avantage de fournir des fils conducteurs pour de nouvelles recherches.

Les polymérisations étudiées ici ne procèdent pas d'un mécanisme radicalaire ou ionique classiques. L'espèce active est constituée par un complexe entre le promoteur et plusieurs particules, parmi lesquelles le polymère en cours de croissance et le monomère. Le dernier peut être coordonné au rhodium par le jeu des électrons π d'une triple liaison, s'il s'agit du phénylacétylène, ou d'une seule des doubles liaisons, s'il s'agit du butadiène. La liaison peut être aussi du type π allylique, dans le cas d'une délocalisation des électrons π sur trois atomes de carbone; celle-ci est également possible avec le butadiène.

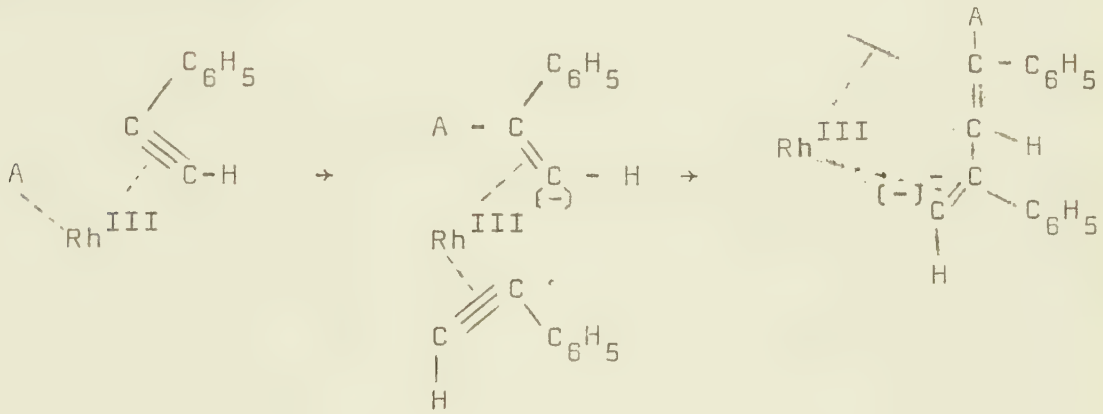
Le rhodium trivalent se lie également par coordinence à des molécules de solvant, et même peut être à l'anion du promoteur.

Au début, il n'y a pas d'espèce active. Il s'en forme une lorsque se produit à l'intérieur du complexe primitif la "réaction d'amorçage". Il est probable que celle-ci est l'attaque d'une molécule de monomère coordonnée à Rh par une particule différente coordonnée sur le même atome : solvant, ion Cl^- ou OH^-. Cette hypothèse est plausible car nous avons vu que les analyses indiquent la présence du solvant et de l'anion du promoteur dans les chaînes de polymère.

Cet amorçage est instantané, puis la propagation a

lieu avec une vitesse constante, signe de l'invariance du nombre de centres actifs. La molécule de phénylacétylène attaquée est devenue en effet active et se lie à une deuxième molécule de phénylacétylène coordonnée voisine. L'extrémité inactive de la chaîne se détache, laissant vacante sa position de coordination au métal, occupée bientôt par une nouvelle particule.

Schéma réactionnel :



Cette étape de propagation s'accompagne d'une augmentation de la résistance (page 92, Figure 37), car les particules actives deviennent de plus en plus grosses lorsque la chaîne croît, donc de moins en moins mobiles.

Au bout d'une dizaine de minutes, la désactivation devient prépondérante. Le métal quitte alors les chaînes et repasse en solution, ce qui explique la diminution de la résistance observée après le même laps de temps (Figure 37). Simultanément, la vitesse de polymérisation décroît considéra-

blement, fait établi par dilatométrie (Figure 15).

Si l'amorçage est l'attaque par un ion négatif,on aura donc une polymérisation anionique, mais elle a lieu à la surface d'un ion métallique, ce qui la protège d'une éventuelle désactivation par les protons présents dans le milieu. Natta envisage également ce mécanisme "anionique coordonné" pour expliquer la polymérisation du cyclobutène par le chlorure de rhodium, en émulsion [81]. Il n'en précise d'ailleurs pas le schéma réactionnel.

Celui que nous proposons permet d'expliquer qualitativement l'effet de polarité du solvant décrit page 53 Dans les solvants peu polaires, si l'on augmente la concentration du milieu en alcool, la vitesse de réaction croît (Figure 24). La fixation de molécules d'alcool sur le rhodium semble donc conférer une plus grande activité à l'espèce responsable de la polymérisation. Or, c'est un fait déjà établi que dans les complexes des métaux de transition, certains ligands favorisent la réactivité des autres positions de coordination, plus particulièrement de celles situées en trans par rapport à eux. Lorsque la proportion d'alcool croît encore, celui-ci chasse les molécules de monomère, ce qui arrête la polymérisation.

Le butadiène se comporte comme le phénylacétylène, et les deux peuvent coexister sur un même ion Rh avec l'extrémité active de la chaîne. On conçoit alors qu'un copolymère de type statistique se forme.

Cette esquisse de mécanisme appelle évidemment de nouvelles précisions. Un dosage soigné du chlore et des molécules de solvant dans les différentes fractions d'un même

polymère nous renseignerait utilement sur la nature de la réaction d'amorçage.

Il serait également intéressant de déterminer sous quelle forme et avec quel degré d'oxydation le rhodium passe en solution, après avoir quitté les chaînes macromoléculaires.

* * *

* * * *

C O N C L U S I O N S

Nous pouvons dégager de notre travail plusieurs points essentiels qui se résument ainsi :

1) Nous avons mis en évidence le polymérisation en émulsion ou en solution, du phénylacétylène, sous l'action des sels de rhodium.

Jusqu'ici, ce produit n'était obtenu que par voie radicalaire ou cationique.

Plusieurs méthodes nous ont permis de préciser les propriétés du polymère.

a) la répartition en fonction de la masse moléculaire a été déterminée par fractionnement. Les masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ ont été mesurées par tonométrie au moyen de l'appareil Mechrolab, modèle 302. Nous avons étudié par chromatographie sur gel les différentes fractions, après avoir étalonné cette méthode pour ce genre de produits.

b) les résultats de l'analyse chimique du polymère indiquent qu'il contient l'anion du promoteur, et des molécules de solvant. Par contre le rhodium n'est pas fixé.

c) les séquences de doubles liaisons conjuguées absorbent dans le visible généralement à partir de 450 mμ. Leur longueur n'est pas proportionnelle à la longueur des chaînes.

d) les polyphénylacétylènes que nous avons préparés ont un nombre de spins de 10^{17} à 10^{18} par gramme.

e) leur résistivité à l'état solide est de 10^{16} Ω.cm, l'énergie d'activation thermique est d'environ 0,78 eV.

2) Nous avons étudié par dilatométrie la cinétique de polymérisation. Celle-ci débute immédiatement; sa vitesse reste constante pendant une dizaine de minutes, puis diminue, mais sans s'annuler.

L'addition ultérieure de monomère n'a pas d'effet sensible sur la réaction. Par contre une nouvelle introduction de promoteur provoque une reprise de la polymérisation avec la vitesse initiale. Le ralentissement observé au bout de dix minutes est donc bien dû à un blocage du promoteur.

a) la vitesse de polymérisation est du premier ordre par rapport à la concentration en promoteur, ainsi qu'en monomère :

$$-\frac{dM}{dt} = K\ [M]\cdot[C]$$

Nous avons vérifié que K est de la forme : $K = k\ e^{-\frac{\Delta U}{RT}}$

ΔU et k ont été calculés dans différents cas : On constate que ΔU varie beaucoup avec le solvant, et peu lorsque du chlorure on passe au nitrate. Les variations de k sont également moins importantes quand on change l'anion du promoteur, que lorsqu'on change de milieu de polymérisation.

3) La polarité du solvant exerce une influence considérable sur la vitesse de polymérisation. La courbe reliant ce facteur à la constante diélectrique du milieu passe par un maximum.

4) La résistance des solutions varie au cours de la polymérisation. Pendant les dix premières minutes, elle augmente de façon linéaire en fonction du temps, passe par un maximum, puis décroît.

Au cours de la phase de propagation, le complexe actif constitué par un rhodium lié à la chaîne en croissance perd progressivement sa mobilité et provoque ainsi l'augmentation de la résistance.

Puis, le mécanisme de désactivation devient prépondérant, le métal repasse en solution, et la résistance diminue.

5) Nous avons proposé un mécanisme rendant compte qualitativement des traits essentiels des polymérisations étudiées.

L'amorçage, puis la propagation se feraient "à la surface de l'ion Rh" par mécanisme probablement anionique.

6) Nous avons essayé de généraliser la polymérisation du phénylacétylène sous l'action des sels de rhodium à d'autres monomères acétyléniques.

L'acide propiolique et le propiolate de méthyle donnent un polymère pulvérulent, le dodécyne-1 s'oligomérise en une huile brun foncé, et l'hexyne-1 reste inactif.

7) Le pentadiène était jusqu'à présent le seul monomère capable de copolymériser avec le butadiène sous l'action des sels de rhodium. Nous avons réalisé la copolymérisation du phénylacétylène avec le butadiène.

Après fractionnement du produit brut, la détermination du $\overline{M}_n$ de chaque fraction à l'aide de l'appareil "Mechrolab" a permis d'établir la répartition en fonction de la masse moléculaire.

Une méthode IR de dosage des motifs dérivés du phénylacétylène a été mise au point. Les produits bruts

contiennent plus de phénylacétylène que de butadiène, ce dernier sous la forme trans 1,4, comme l'homopolymère. On peut enrichir le copolymère en butadiène par l'addition de cyclohexadiène.

Le déplacement, dans le spectre du copolymère, de certaines bandes d'absorption IR spécifiques de chaque homopolymère, est en faveur d'une répartition statistique des motifs élémentaires.

* * *

* * * *

B I B L I O G R A P H I E

1) P. PASCAL, "Nouveau traité de chimie minérale"

2) GMELINS, "Handbuch der anorganischen Chemie" (1938)

3) LEVI et HAARDT, Atti Ac. Lincei, 3, 215 (1926)

4) G.M. GRISHINA, G.P. KLOMCHENKO, G.D. VOUCHENKO, Vestn. Mosk. Univ., II Khim, 20(4), 65 (1965)

5) E. et F. MÜLLER, Z. Elektrochem., 30, 493 (1924)

6) L. HERNANDEZ, F.F. NORD, J. Colloid Sci., 3, 363 (1948)

7) W.P. DUNWORTH, F.F. NORD, Adv. in Catalysis, VI, 125 (1954)

8) I.I. SHUKOV, A.A. GLAGOLEVA, V.I. STRUKOVA, J.Gen. Chem., 4, 9 (1934)

9) B.R. JAMES, G.L. REMPEL, Can. J. Chem., 44(2), 233 (1966)

10) J.A. OSBORN, F.H. JARDINE, J.F. YOUNG, G. WILKINSON, J.chem.Soc., A, 12, 1711 (1966)

11) J.F. BIELLMANN, H. LIESENFELT, C.R.Acad. Sci., 263-C, 251 (1966)

12) T. ALDERSON, E.L. JENNER, R.V. LINDSEY Jr., J.amer.chem.Soc., 87/24, 5638 (1965)

13) R. CRAMER, J.amer.chem.Soc., 88/10, 2272 (1966)

14) R.E. RINEHART, H.P.SMITH, H.S. WITT, H. ROMEYN Jr., J.amer.chem.Soc., 84, 4145 (1962)

15) R.E. RINEHART, H.P. SMITH, H. S. WITT, H. ROMEYN Jr., J.amer.chem.Soc., 83, 4864 (1961)

16) A.J. CANALE, W.A. HEWETT, T.M. SHRYNE, E.A. YOUNGMAN, Chem. Ind. (London), 1054 (1962)

17) U.S. Rubber Co., (US) 3.025.286 (1962)

18) Shell-Intern. Res., Maatschap, N.V. Belg. 604-903 (1962)

19) U. GIANNINI, E. CIAMPELLI, G. BRUCKNER, Makromol.Chem., 209 (1963)

20) Ph. TEYSSIE, R. DAUBY, Bull.Soc.chim., 2842 (1965)

21) R.S. BERGER, E.A. YOUNGMAN, J.Polymer Sci., A-2, 357 (1964)

22) K.C. DEWHIRST, Inorg. Chem., 5, 2, 319 (1966)

23) Ph. TEYSSIE, F. TRIPIER, A.ISFENDIYAROGLU, B. FRANCOIS, V. SINN, J. PARROD, C.R.Acad. Sci., 261, 997 (1965)

24) J. PARROD, Ph. TEYSSIE, F. TRIPIER, Brev.Fr.1.475.624

25) HESSLER, Org. Synth., I, 438

26) A.A. BERLIN, M.I. CHERKASKIN, G.G. SEL'SKAYA, V.E. LIMANOV, Vysokomol. Soedin., 1 (1959), 1817

27) V.V. KORSHAK, A.M. POLYAKOVA, M.D. SUCHKOVA, Vysokomol. Soedin., 2, 1246 (1960)

28) P.S. SHANTAROVITCH, I.A. SHLYAPNIKOVA, Vysokomol. Soedin., 3, 1495-99 (1961)

29) A. N. KORN,-GIRARD, Ph. TEYSSIE, Rev. Inst. Franc.Pétrole, Ann. Comb. Liquides, 17, 1214 (1962)

30) K. HIGASHIURA, T. TANIMOTO, N. HAMAJI, M. OIWA, J.Chem. Soc. Japan, (Ind. Chem. Sect.) 66, 374 (1963)

31) I.M. BARKALOV, A.A. BERLIN, V.I. GOL'DANSKII, B.G. DZANTIEV, Vysokomol. Soedin, 2, 1103 (1960)

32) F. KIEFFER, J.Chim. phys., 59, 422 (1962)

33) S. OKAMURA, K.HAYASHI, M. YAMAMOTO, Y. NAKAMURA, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 728 (1962)

34) Y. TABATA, B. SAITO, H. SHIBANO, H. SOBUE, K. OSHIMA, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 731 (1962)

35) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, It.P. 530.753 (1955)

36) G. CHAMPETIER, M. MARTYNOFF, C.R.Acad. Sci., 252, 633 (1961)

37) HATANO, J.Polymer Sci., 51, 26 (1961)

38) WATSON, WARREN, McMORDIE, LANDS, J.Polymer Sci., 55, 137 (1961)

39) L.B. LUTTINGER, E.C. COLTHUP, J.org. Chem., 27, 3752 (1962)

40) K. HIGASHIURA, S. YOKOMICHI, M. OIWA, J.Chem. soc. Japan, 66, 379 (1963)

41) B.E. LEE, A.M. NORTH, Makromol. Chem., 79, 135 (1964)

42) S. KAMBARA, H. NOGUCHI, Makromol. Chem., 79, 244 (1964)

43) C.E.H. BAWN, B.E. LEE, A.M. NORTH, Polymer Letters, 2, 263 (1964)

44) A. ISFENDYAROGLU, J.G. ZILLIOX, R. RUEFF, V. SINN, J. PARROD, Bull. Soc. Chim., 11, 3155 (1965)

45) S. KAMBARA, H. NOGUCHI, Report N° 8411, Division of Polym. Chem., 15th. Ann. Meeting of the Japan Chem. Soc., Kyoto (1962)

46) S. KAMBARA, H. NOGUCHI, Report N° 1010, Division of Polym. Chem., 16th. Ann. Meeting of the Japan Chem. Soc., Waseda (1963)

47) H. NOGUCHI, S. KAMBARA, Polymer Letters, 1, 553 (1963)

48) A.A. BERLIN, M.I. CHERKASHIN, YU.G.ASEEV, I.M. SHCHERBAKOVA, Vysokomol. Soedin, 6, 1773 (1964)

49) L. WÖHLER, W. MÜLLER, Z.Anorg. Chem., 149, 125 (1925)

50) G. LUNDE, Z. Anorg. Chem., 163, 345 (1927)

51) R. DAUBY, F. DAWANS, Ph. TEYSSIE, Symposium de Chim. Macromol., Prague (1965) (Prepr. N° 148)

52) V.N. SOKOLOV, B.D. BABITSKII, I.P. BEZHAN, V.A. KORMER, I.Ya. PODDUBNYI, N.N. CHESNOKOVA, Symposium Chim. Macromol., Prague (1962) (Prepr. N° 411)

53) B.D. BABITSKII, V.A. KORMER, I. Ya. PODDUBNYI, V.N. SOKOLOV, N.N. CHESNOKOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 167(6), 1295 (1966)

54) B.D. BABITSKII, V.A. KORMER, I.Ya.PODDUBNYI, V.N. SOKOLOV, N.N. CHESNOKOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 162(5), 1060 (1965)

55) V.A. BENDERSKII, P.A. STUNZKAS, Vysokomol. Soedin, 6,1104 (1964)

56) R. KOPFF, R. RUEFF, H. BENOIT, Bull. Soc. Chim., 1964 (1960)

57) J.P. ROTH, P. REMPP, J. PARROD, J.Polymer Sci., C-4, 1347 (1963)

58) Y. OKAMOTO, A. GORDON, F. MOVSOVICIUS, H. HELLMAN, W. BRENNER, Chem. and Ind., 2004 (1961)

59) B. FRANCOIS, V. SINN, J. PARROD, J. Polymer Sci., C-4, 375 (1964)

60) J. KALAL, S. DOSZLOP, F. SVEC, Symposium Chimie Macromoléculaire, Prague (1965) (Preprt. N° 52)

61) C.P. SMYTH, R.W. DORNET
J.amer.chem.Soc., 53, 1296 (1931)

62) K. ALDER, G. STEIN, Ann. Chem., 525, 183 (1936)

63) R. C. FUSON, W.E. ROSS, Org. Synth. II, 177

64) R.C. FUSON, W.E. HOLLAND, Org. Synth. II, 10

65) E. H. INGOLD. J.chem.Soc., 127, 1203 (1925)

66) B.J. McNULTY, Polymer, 7, 275 (1966)

67) H.T. CLARKE, A.W. DAWIS, Org. Synth., I, 29

68) G. FOUQUE, Ann. Chim., 15, 311 (1921)

69) V. SINN, Rev. Gén. Caoutch., 35, 310 (1958)

70) Ph. TEYSSIE, C.R.Acad. Sci., 256 , 2846 (1963)

71) R.E. RINEHART, H.P. SMITH, H.S. WITT, H. ROMEYN,
Symposium Am.Chem. Soc., Atlantic City (1962)

72) Ph. TEYSSIE, R. DAUBY, Polymer Letters, 2, 413 (1964)

73) F. DAWANS, Ph. TEYSSIE, Bull. Soc. Chim., 10, 2376 (1963)

74) S.D. ROBINSON, B.L. SHAW, J.chem.Soc., 4806 (1963)

75) C.E.H. BAWN, D.G.T. COOPER, A.M. NORTH,
Polymer, 7, (3), 113 (1966)

76) E. OCHI.I, H. HIRAI, S. MAKISHIMA,
Polymer Letters, 4, 1003 (1966)

77) F.W. MICHELOTTI, W.P. KEAVENEY,
J. Polymer Sci., A-3, 895 (1965)

78) F. W. MICHELOTTI, J.H. CARTER, Polymer Preprints 6, 224 (1965)

79) R.E. RINEHART, H.P.SMITH, Polymer Letters, 3, 1049 (1965)

80) R.G. SCHULTZ, Polymer Letters, 4, 541 (1966)

81) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MOTRONI,
Polymer Letters, 2, 349 (1964)

82) Ph. TEYSSIE, Communication privée

83) J.S. FORRESTER, G.H. AYRES,
J. Phys. Chem., 63, 1979 (1959)

84) J. MEYER, M. KAWCZYK, Z.anorg. u. all.Chem., 228, 297 (1936)

85) G. GRUBE, H.AUTENRIETH, Z. Elektrochem., 43, 11,880 (1937)

86) F.P. DWYER, R.S. NYHOLM,
J. Proc. Roy. Soc. NS WALES, 75, 122 (1941)

87) J.J. BERZELIUS, Phil. Mag., 2, 395 (1829)

- - - - - - - -